

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ  
ESCUELA DE POSGRADO



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD**  
**CATÓLICA**  
DEL PERÚ

**Estudio de la deposición de óxido diférrico (magnetita) sobre  
fieltro de carbono**

Tesis para optar por el Título de Magister en Ingeniería y Ciencia de los Materiales, que  
presenta la bachiller

**María del Carmen Mejía Chueca**

**ASESOR: Maynard Kong**

Lima, febrero del 2016

«Has tenido la gran suerte de encontrar maestros de verdad, amigos auténticos, que te han enseñado sin reservas todo cuanto has querido saber; no has necesitado de artimañas para robarles su ciencia, porque te han indicado el camino más fácil, aunque a ellos les haya costado duro trabajo y sufrimientos descubrirlo... Ahora, te toca a ti hacer otro tanto, con éste, con aquél, con todos!» (Escrivá, 2007)

## Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo a Dios, por haber puesto los medios e intermediarios necesarios para que al día de hoy me encuentre culminando de manera satisfactoria mi proyecto de tesis de maestría. A todos mis profesores sin excepción, en especial a los Drs. Maynard Kong, Francisco Rumiche y Maribel Guzmán, quienes me han brindado su apoyo leal y desinteresado a lo largo de este periodo de investigación. No podría dejar de hacer mención al FINCyT (Fondo para la Innovación, Ciencia y Tecnología) y al CONCYTEC (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología); mi más sincera gratitud, aprecio y felicitaciones por apostar por jóvenes talentos en aras del desarrollo de la ciencia en nuestro país; pues sin su apoyo o financiamiento, este proyecto no hubiera sido posible. A mis compañeros de maestría, quienes no solo me han transmitido sus conocimientos académicos en cuanto han podido; si no también me han mostrado diferentes realidades y maneras de ver la vida; volviéndome así una mejor profesional y persona. A mi familia, en especial a mi madre Carmen Roxana, quien fue, es y seguirá siendo mi apoyo y pilar en todo momento.

Finalmente, agradecer a una persona muy especial, cuyo nombre me gustaría reservar, pero a quien considero mucho en todos los aspectos de mi vida. Aquel que me enseñó a no detenerme nunca en lo fácil; a amar todo aquello que hago y a ofrecer mi trabajo diario como un medio de santificación. Que lo que hay que hacer se hace sin vacilar, sin miramientos y sin excusas; no por uno mismo (para alcanzar la fama o adocenarse); si no por amor y para servicio de los demás, pues hemos nacido para servir y no para ser servidos.

## Resumen

Frente a la problemática de contaminación de residuos acuosos, métodos de recuperación y de remoción de los mismos, han sido probados con la finalidad de disminuir el impacto ambiental. Pese a que los tres métodos conocidos de recuperación (adición de fase, campo de fuerza y barrera) han demostrado tener un buen desempeño sobre diferentes muestras estudiadas; un contratiempo ha sido la concentración inicial de los contaminantes presentes, la cual por ser generalmente elevada, continúa siendo alta aún después de aplicado el tratamiento. Es así como las técnicas de remoción se empiezan a desarrollar como alternativa frente a las de recuperación.

Son dos los métodos de remoción investigados hasta el momento: adsorción y degradación, de los cuales, el último ha sido el más estudiado, debido a su capacidad de degradar no sólo las sustancias orgánicas contaminantes, si no también a los productos de degradación de las mismas (pese a su gran estabilidad, éstos también pueden descomponerse durante algunas operaciones tecnológicas), cuya resistencia ambiental aun es desconocida. El proceso electro-Fenton constituye uno de los métodos degradativos más importantes estudiados hasta la fecha. Mediante este proceso, el radical hidroxilo ( $OH\cdot$ ), con un alto poder oxidativo ( $E_0 = +2,8V$ ), es capaz de degradar contaminantes orgánicos no biodegradables. Básicamente consiste en la generación electroquímica (in situ) de peróxido de hidrógeno, empleando  $Fe^{2+}$  como catalizador. Una reacción entre el peróxido y iones  $Fe^{2+}$  daría lugar a la formación de los radicales. Es por esta razón, que el empleo de un electrodo a base de fieltro de carbono dopado con partículas de hierro magnéticas (magnetita,  $Fe_3O_4$ ), en este proceso, constituye la motivación del presente trabajo. Adicionalmente, las partículas magnéticas ayudarían a remover, magnéticamente y por adsorción, diversos metales en la solución a tratar.

Así, un estudio de la electrodeposición de magnetita  $Fe_3O_4$  sobre fieltro de carbono, se realizó a partir de una solución de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  y  $K(CH_3COO)$ , variando las condiciones de temperatura ( $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$  y  $90^\circ C$ ) y pre-tratamiento del fieltro de partida. Una temperatura de electrodeposición de  $90^\circ C$  resultó ser la más eficiente; obteniéndose una fase de 49 % de magnetita, otra de 36 % de hematita, y finalmente una de 15 % de goetita, lepidocrocita y hematita (porcentajes relativos). El empleo de una temperatura de  $25^\circ C$  favoreció la deposición de una única fase de goetita; mientras que una de  $50^\circ C$ , dió como resultado la formación de 7 fases distribuidas de manera heterogénea sobre el área analizada del sustrato, de las cuales sólo dos lograron ser identificadas con algún óxido de hierro (hematita  $Fe_2O_3$  y óxido ferroso  $FeO$ ). De la misma manera, al realizar las pruebas sobre el fieltro de carbono pre-tratado con partículas de óxido de cobre, los óxidos de hierro electrodepositados ( $FeO$ ) mostraron poca estabilidad (descomposición a  $Fe$  sólido y otros óxidos como  $Fe_2O_3$  y  $Fe_3O_4$ ).

Finalmente, óxidos de hierro hidratados del tipo lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ), también fueron obtenidos tras llevarse a cabo la deposición mediante la reducción de iones  $Fe^{3+}$  ( $Fe(NO_3)_3$ ) asistida por agente reductor dimetilamino borano (DMAB). Al parecer, el empleo del fieltro de

carbón como soporte, tendría un rol importante sobre fenómenos de nucleación que habrían favorecido la formación de dichas partículas de óxido, en vez de la magnetita. No obstante, se demostró que la cantidad de  $Fe_3O_4$  formada durante su electrodeposición ( $90^\circ C$ ), pudo ser suficiente como para remover más de la mitad de iones indicadores  $Mn^{2+}$  ( $\cong 60\%$  de remoción) presentes en solución.



## Objetivos

### Objetivos generales:

Lograr la deposición eficiente de óxido - diférrico (magnetita) sobre un fieltro de carbono grafito: si el objetivo se logra, este material podría convertirse en una excelente alternativa de electrodo de trabajo, a emplearse en sistemas electroquímicos. De esta manera, éste se tornaría útil; tanto para asistir la degradación electroquímica de contaminantes ambientales no biodegradables (tal y como ya se ha demostrado); como también para remover magnéticamente y por adsorción, diversos metales de efluentes industriales o mineros.

### Objetivos específicos:

- Caracterizar las fases obtenidas durante la deposición.
- Determinar el efecto de la pre-deposición metálica sobre la adhesión de la magnetita.
- Determinar los efectos de la temperatura sobre la eficacia y eficiencia de la deposición.
- Evaluar el efecto de la magnetita depositada sobre la capacidad de tratamiento del electrodo (fieltro) modificado. Aplicado a soluciones que contengan complejos de coordinación como indicadores.

# Indice de contenido

|  |          |
|--|----------|
| <b>Agradecimientos</b>   | I        |
| <b>Resumen</b>   | II       |
| <b>Objetivos</b>   | IV       |
| <b>1. Introducción teórica</b>   | <b>1</b> |
| 1.1. Contaminación de fuentes de agua en el Perú   | 1        |
| 1.2. Proceso electro- Fenton   | 3        |
| 1.3. Filtro de carbono grafito como electrodo versátil                                   | 3        |
| 1.4. Papel del Fe y sus óxidos como catalizadores en electro-Fenton                      | 5        |
| 1.5. Óxido diférrico $Fe_3O_4$ (magnetita)   | 6        |
| 1.6. Métodos de deposición de $Fe_3O_4$  | 7        |
| 1.7. Factores que afectan la deposición de $Fe_3O_4$                                     | 11       |
| 1.7.1. Temperatura del sistema   | 11       |
| 1.7.2. pH del sistema  | 11       |
| 1.7.3. Potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo (ET) en una celda electroquímica | 12       |
| 1.7.4. Agente reductor   | 12       |
| 1.8. Técnicas electroquímicas  | 13       |
| 1.8.1. Ensayos voltamperométricos  | 13       |
| 1.8.2. Ensayos Coulombimétricos  | 14       |
| 1.8.3. Potenciostato/Galvanostato  | 15       |
| 1.8.3.1. Sistema de tres electrodos  | 15       |
| 1.8.4. Diagramas de Pourbaix   | 16       |
| 1.9. Métodos de caracterización de $Fe_3O_4$   | 18       |
| 1.9.1. Espectroscopía Mössbauer  | 18       |
| 1.9.1.1. Absorción resonante de radiación  | 18       |
| 1.9.1.2. Efecto Mössbauer  | 19       |
| 1.9.1.3. Interacciones hiperfinas  | 19       |
| 1.9.1.4. Corrimiento isomérico (IS)  | 20       |
| 1.9.1.5. Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (QS)                                       | 20       |

|  |           |
|--|-----------|
| 1.9.1.6. Interacción magnética hiperfina ( $H_{hf}$ ) . . . . .  | 21        |
| 1.9.2. Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .   | 22        |
| 1.9.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .  | 24        |
| 1.9.3.1. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) . . . . .  | 27        |
| <b>2. Parte experimental</b> . . . . .   | <b>29</b> |
| 2.1. Ensayos preliminares . . . . .  | 29        |
| 2.2. Electrodeposición con variación de los niveles de temperatura y dimensiones del electrodo de trabajo anódico (fieltro) . . . . .  | 31        |
| 2.3. Electrodeposición con variación de la condición del electrodo de trabajo anódico (fieltro): evaluación de la pre-deposición metálica de cobre . . . . .                             | 32        |
| 2.4. Deposición química de $Fe_3O_4$ por reducción de iones de nitrato de Fe(III) con ayuda del agente reductor dimetilamino borano (DMAB) . . . . .                                     | 32        |
| 2.5. Evaluación del efecto de la magnetita depositada sobre la capacidad de tratamiento del electrodo (fieltro) modificado. Aplicado a soluciones a base de iones de manganeso . . . . . | 33        |
| <b>3. Resultados y discusión</b> . . . . .   | <b>34</b> |
| 3.1. Ensayos preliminares . . . . .  | 34        |
| 3.1.1. Ensayos voltamperométricos . . . . .  | 34        |
| 3.1.2. Ensayos coulométricos y electrodeposición de goetita . . . . .  | 36        |
| 3.1.3. Caracterización . . . . .   | 38        |
| 3.1.4. Análisis DRX . . . . .  | 42        |
| 3.1.5. Relación entre goetita y magnetita . . . . .  | 43        |
| 3.2. Electrodeposición con variación de los niveles de temperatura y dimensiones del electrodo de trabajo anódico (fieltro) . . . . .  | 44        |
| 3.3. Electrodeposición con variación de la condición del electrodo de trabajo anódico (fieltro): evaluación de la pre-deposición metálica de óxido de cobre . . . . .                    | 49        |
| 3.4. Deposición química de $Fe_3O_4$ por reducción de iones de nitrato de Fe(III) con ayuda del agente reductor dimetilamino borano (DMAB) . . . . .                                     | 55        |
| 3.5. Evaluación del efecto de la magnetita depositada sobre la capacidad de tratamiento del electrodo (fieltro) modificado. Aplicado a soluciones a base de iones de manganeso . . . . . | 58        |
| <b>Conclusiones</b> . . . . .  | <b>59</b> |
| <b>Bibliografía</b> . . . . .  | <b>61</b> |
| <b>Anexo A</b> . . . . .   | <b>68</b> |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Microestructuras del carbono. A la izquierda: Microestructura del carbono grafito. A la derecha: Microestructura del carbono vítreo . . . . .  | 4  |
| 1.2. Estructura de la magnetita: espinela inversa, vista desde dos perspectivas. Los átomos de oxígeno ( <b>esferas rojas</b> ) forman celdillas unitarias cúbicas centradas en las caras (FCC). Los cationes de Fe se ubican en huecos intersticiales. Los huecos tetraédricos ( <b>esferas marrones</b> ) están ocupados por los iones $Fe^{3+}$ . Los huecos octaédricos ( <b>esferas rosas</b> ) están ocupados por los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ por igual . . . . . | 7  |
| 1.3. Mecanismo de deposición de magnetita . . . . .   | 9  |
| 1.4. Voltamperograma típico [Flores, 1995] . . . . .  | 14 |
| 1.5. Celda electroquímica (sistema de tres electrodos) . . . . .  | 16 |
| 1.6. Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema Níquel-agua a $25^{\circ}C$ [Munoz, 2000] . . . . .  | 17 |
| 1.7. Absorción resonante de radiación [Urquijo, 2007] . . . . .   | 18 |
| 1.8. Perfil de las energías de emisión y absorción. Se muestra el área de resonancia sombreada [Urquijo, 2007] . . . . .  | 19 |
| 1.9. Corrimiento isomérico para la fuente ( $E_{\gamma F}$ ) y el absorbente ( $E_{\gamma A}$ ) [Urquijo, 2007] . . . . .   | 20 |
| 1.10. Desdoblamiento cuadrupolar. Este se observa en un espectro Mössbauer como la diferencia de energía entre las dos líneas de absorción [Urquijo, 2007] . . . . .  | 21 |
| 1.11. Interacción magnética hiperfina [Urquijo, 2007] . . . . .   | 22 |
| 1.12. Ley de Bragg [East, 2015] . . . . .   | 24 |
| 1.13. Típico microscopio electrónico de barrido [Roane, 2009] . . . . .   | 25 |
| 1.14. Región de interacción y tipo de respuesta de la muestra (SEM-EDS) [Smallman, 2007]. . . . .   | 26 |
| 1.15. Detector de Everhart & Thornley [Adams, 2015] . . . . .   | 27 |
| 1.16. (A) transición electrónica en un átomo y (B) interacciones entre el electrón (haz de electrones) y un átomo. Generación de Rayos X [Roane, 2009] . . . . .  | 28 |
| 2.1. Celda electroquímica. 1: electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl; 2: electrodo auxiliar (EA) de platino; y 3: electrodo de trabajo (ET) de fieltro de carbono . . . . .  | 30 |
| 2.2. Potenciostato/Galvanostato PG21 . . . . .  | 31 |



|  |    |
|--|----|
| 2.3. Software Voltmaster 4 . . . . .   | 31 |
| 3.1. Pruebas voltamperométricas realizadas con diferentes velocidades de barrido . . . . .   | 34 |
| 3.2. Diagrama de Pourbaix para el hierro (0,01M) a 25°C, considerando como electrodo de referencia Ag/AgCl . . . . .   | 35 |
| 3.3. Pruebas voltamperométricas realizadas a velocidad de barrido de 10 mV/s . . . . .   | 36 |
| 3.4. Diagrama pH vs. $\log [Fe^{2+}]$ . Construido con el software HydroMedusa (2009), considerando una concentración de $Fe^{2+}$ total de 0,01M . . . . .  | 37 |
| 3.5. Gráfica Tiempo vs. densidad de corriente. Obtenida del ensayo coulométrico a potencial constante de -300mV respecto a Ag/AgCl (KCl 3,5M), por un periodo de 30 minutos . . . . .  | 37 |
| 3.6. Imagen SEM del óxido de hierro electrodepositado sobre el fieltro de carbono. Vista superior con un aumento de 100 $\mu$ m . . . . .  | 39 |
| 3.7. Mapeo SEM-EDS del óxido de hierro electrodepositado sobre el fieltro de carbono. Vista superior con un aumento de 10 $\mu$ m. Correspondiente al área 2 de la Fig. 3.6 . . . . .  | 39 |
| 3.8. Resultados SEM-EDS, muestra 1. Distribución de elementos por técnica de mapeo . . . . .   | 41 |
| 3.9. Diagrama pH vs. log de concentración, construido con HydroMedusa, considerando todos los reactivos, con sus respectivas concentraciones, de la celda electroquímica de trabajo . . . . .  | 41 |
| 3.10. Diagrama DRX de la muestra 1 . . . . .   | 42 |
| 3.11. Imagen SEM, muestra 2 . . . . .  | 44 |
| 3.12. Imagen SEM, muestra 3 . . . . .  | 44 |
| 3.13. Fases y distribución de fases, muestra 2 . . . . .   | 45 |
| 3.14. Mapeo elemental, muestra 2 . . . . .   | 45 |
| 3.15. Fases y distribución de fases, muestra 3 . . . . .   | 46 |
| 3.16. Espectro Mössbauer, muestra 2 . . . . .  | 47 |
| 3.17. Diagrama DRX de la muestra 2 . . . . .   | 49 |
| 3.18. Imagen SEM, muestra 4 . . . . .  | 50 |
| 3.19. Imagen SEM, muestra 5 . . . . .  | 50 |
| 3.20. Fases y distribución de fases, muestra 4 . . . . .   | 50 |
| 3.21. Representación de la Goetita donde se aprecian los iones $Fe^{3+}$ (los cuales serían reducidos) y los iones $OH^-$ (los cuales serían oxidados), según las reacciones observadas en la Tabla 3.5. Las esferas rojas representan a los átomos de oxígeno . . . . . | 51 |
| 3.22. Fases y distribución de fases, muestra 5 . . . . .   | 52 |
| 3.23. Diagrama DRX, muestra 5 . . . . .  | 53 |
| 3.24. DRX de óxidos de hierro formados tras el tratamiento con agente reductor DMAB . . . . .  | 55 |
| 3.25. Capas octaédricas en las estructuras de la goetita y lepidocrocita. Los átomos de hidrógeno se muestran con pequeños círculos rosas; mientras que los de oxígeno son representados por las esferas rojas . . . . .   | 56 |
| 3.26. Cambio de energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo de partícula . . . . .  | 57 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| XXVI  | Diagrama completo pH vs. $\log [Fe^{2+}]$ . Construido con el software HydroMedusa, considerando una concentración de $Fe^{2+}$ total de 0,01M  | 68 |
| XXVII | Diagrama completo pH vs. log de concentración, construido con HydroMedusa, considerando todos los reactivos, con sus respectivas concentraciones, de la celda electroquímica de trabajo | 69 |



## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| 1.1. Reacciones electro-Fenton . . . . .   | 3  |
| 1.2. Principales antecedentes de los diversos métodos de deposición de magnetita . . . . .                                 | 10 |
| 1.3. Tipos de interacción y parámetros hiperfinos . . . . .  | 19 |
| 1.4. Propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas de óxidos de Fe . . . . .  | 22 |
| 1.5. Modos de operación de un SEM . . . . .  | 26 |
| 3.1. Resultados generales del análisis SEM- EDS, muestra 1 . . . . .   | 39 |
| 3.2. Composición elemental de la fase detectada por SEM-EDS, muestra 1 . . . . .   | 40 |
| 3.3. Resultados generales del análisis SEM- EDS, muestra 2 . . . . .   | 45 |
| 3.4. Resultados del análisis por EMT, muestra 2 . . . . .  | 47 |
| 3.5. Reacciones redox propuestas, a llevarse a cabo en la goetita . . . . .  | 51 |
| 3.6. Resultados del análisis SEM- EDS. Composiciones elementales de cada fase hallada en las muestras de trabajo . . . . . | 54 |
| 3.7. Resultados del análisis ICP-OES . . . . .   | 58 |

## Capítulo 1

# Introducción teórica

### 1.1. Contaminación de fuentes de agua en el Perú

Uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad desde las últimas décadas es la degradación ambiental. Así, desde el año 1987, en el que se empezó a dar forma al concepto de lo que hoy conocemos como “desarrollo sostenible” [Ibarra, 2000] son muchos los intentos y esfuerzos que los diferentes sectores industriales llevan a cabo para hacer del medio ambiente un lugar más habitable. Es así como a comienzos de la década de los 90, la American Chemical Society desarrolló el concepto de “Química verde” para referirse al diseño, desarrollo e implementación de procesos que empleen la mínima cantidad de materia y energía, y a su vez, produzcan poco o ningún material de desecho [Collins, 2015]. En el caso particular del Perú, país de antigua tradición minera, este problema tiene un mayor impacto en la contaminación del agua. Gran parte de nuestras fuentes de agua dulce están siendo contaminadas a “ojos cerrados” de las industrias y el gobierno. Así, desde agosto del año 2011, en que Autoridad Nacional del Agua (ANA) informó que existían en el Perú 21 ríos contaminados; los esfuerzos llevados a cabo para revertir dicha realidad no se han visto reflejados en la actualidad. Según la ANA, la mayoría de estas fuentes de agua se ven afectadas por antiguos relaves mineros (pasivos ambientales) que no se han logrado depurar [ANA, 2014].

Entre los principales ríos afectados por relaves de la minería formal se encuentran el río Puyango (Tumbes), Tingo (Cajamarca), Huachocolpa y Escalera (Huancavelica). Adicionalmente, los más perjudicados a causa la minería informal son el río Chipilico (Piura), Ramis (Puno), Abujao y Madre de Dios (Ucayali). Por otro lado, otros ríos como el Chili (Arequipa) se encuentran contaminados por aguas residuales [Jaskoski, 2014]. Asimismo, lugares muy cercanos a la capital, como las zonas altas de Chosica y el distrito de Ricardo Palma, se han convertido desde el año pasado en verdaderos territorios de alarma debido a la extracción ilegal del oro sin control: Enormes cantidades de residuos de metales pesados como mercurio y cianuro están siendo almacenados en pozas, con el riesgo de poder ser trasladados por un huaico hacia el río Rímac, el cual es el principal abastecedor de agua potable de la ciudad [loris, 2012]. Aparte del río Rímac, muchas otras vertientes que están ubicadas a lo largo de todo el litoral costero, también presentan contaminación por metales pesados tales como cobre, oro, zinc, plata, plomo, hierro, estaño, molibdeno, arsénico, cadmio, antimonio, etc. Sin embargo,

la problemática en sí la constituye el hecho de que la mayor parte de estos contaminantes se encuentran en concentraciones que sobrepasan los límites máximos permisibles por la EPA [ANA, 2014], contribuyendo al padecimiento de problemas severos a la salud principalmente por exposición crónica. Algunos problemas más comunes suelen ser trastornos en el sistema digestivo, irritabilidad de las mucosas, alucinaciones; por exposición a mercurio (minería en Madre Dios); daños renales y disminución de la actividad pulmonar; por exposición a cadmio (ríos de la zona central del Perú); anemia y enfermedades óseas; por exposición a plomo (ríos de la zona central del Perú).

Pese a que el principal impacto contaminante se encuentra asociado a sustancias de naturaleza metálica, debido a la abarrotada actividad minera; no se puede despreciar el nivel de contaminación por compuestos orgánicos. Descargas domésticas, hospitalarias e industriales en el lago Titicaca (Puno); domésticas, industriales, agrícolas y mineras sobre el río Rímac (Lima); así como los vertimientos petroleros que recibe el río Corrientes en Loreto; constituyen las fuentes que estarían introduciendo este tipo de contaminación orgánica [ANA, 2014].

La preocupación entorno a estos hechos radica en que no sólo afectan severamente la calidad de vida de millones de pobladores (debido a la (eco) toxicidad y poca biodegradabilidad de dichos contaminantes [Seddon, 2010], si no también alimentan conflictos civiles entre ciudadanos y el estado [Bebbington, 2014]. Aquellos exigen, que así como el Estado garantiza ganancias, también debe garantizar sus derechos. De esta manera, un basto número de protestas se ha venido desencadenando de manera continua en nuestro país. Una de ellas [Direcci, 2006], hecha pública en febrero del presente año, es la que lidera la Federación de Comunidades Nativas del Río Corrientes (Loreto), la cual exige la remediación de los daños ambientales causados tras cuatro décadas de explotación petrolera.

Los primeros intentos llevados a cabo para revertir esta contaminación por fuentes orgánicas, fueron los de recuperación de residuos, debido a los altos costos de operación que son requeridos para cubrir las reposiciones de estas sustancias, muchas de ellas perdidas durante procesos industriales. De los tres métodos de recuperación que se han estudiado (adición de fase, campo de fuerza y barrera), al parecer, el más efectivo resultó ser el de "barrera". Existen reportes de valores de retención de 82 % hasta 99 % de líquidos iónicos (orgánicos no biodegradables) empleando nanofiltros [Siedlecka, 2010]. No obstante, un aspecto a considerar, es que dependiendo de la concentración inicial del contaminante en el agua residual (generalmente alta), esta podría continuar siendo elevada, y por ende amenaza para procesos biológicos luego de aplicar el método. De esta manera, otra técnica empieza a tomar importancia desplazando a la de recuperación; esta sería la de remoción. Más aún debido a que no existen infinitas tecnologías de recuperación aplicables hasta el momento [Siedlecka, 2010]. Son dos los métodos de remoción investigados hasta el momento: adsorción y degradación, de las cuales, la última ha sido la más estudiada, debido a su capacidad de degradar no solo las sustancias orgánicas contaminantes, si no también a los productos de degradación de las mismas (pese a su gran estabilidad, éstas también pueden descomponerse durante algunas operaciones tecnológicas),

cuya resistencia ambiental aun es desconocida [Siedlecka, 2010]. El proceso electro-Fenton constituye uno de los métodos degradativos más importantes estudiado hasta la fecha.

## 1.2. Proceso electro- Fenton

El proceso electro-Fenton constituye un método de degradación electroquímica de oxidación avanzada, en el cual, el radical hidroxilo ( $OH^\cdot$ ), con un alto poder oxidativo ( $E_0 = +2,8V$ ) [Siedlecka, 2013], es capaz de degradar contaminantes orgánicos no biodegradables [Siedlecka, 2010]. Específicamente, la técnica consiste en la generación in situ de peróxido de hidrógeno (amigable ambientalmente) por la reducción de oxígeno molecular en medio ácido; llevado a cabo en una semi celda electroquímica (catódica). Los radicales que se generan en el seno de la solución son producto de la descomposición catalítica del  $H_2O_2$  por hierro (II) [Siedlecka, 2008].

Tabla 1.1: Reacciones electro-Fenton

| Reacciones catódicas                                     |                |
|--|----------------|
| $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$                   | $E^0 = 0,68V$  |
| $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$                     | $E^0 = 1,21V$  |
| $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$                            | $E^0 = 0,00V$  |
| $2H^+ + 2e^- + 2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$                | $E^0 = 1,78V$  |
| Reacción anódica   |                |
| $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$                    | $E^0 = -1,23V$ |
| Reacción en el seno de la solución                       |                |
| $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\cdot$ |                |

Compuestos fenólicos [Irmak, 2006], ciertos herbicidas [Panizza, 2001], y sobre todo, gran variedad de colorantes orgánicos como el reactivo rojo azo 120 [Kusvuran, 2004] y el rojo de alizarina [Panizza, 2009], han sido el foco de la mayoría de estudios de electro-Fenton que se han venido realizando desde que se descubrió este proceso. Posteriormente, a partir del año 2007, el interés se tornó alrededor de los famosos líquidos iónicos (principalmente aquellos que involucran cationes imidazolio), los cuales por presentar un amplio rango de estabilidad electroquímica, buena estabilidad frente al aire y al agua y baja presión de vapor; han sido propuestos como una alternativa importante al uso de solventes orgánicos volátiles (VOCs) en la industria química.

## 1.3. Filtro de carbono grafito como electrodo versátil

Un electrodo de carbono grafito consta de un filtro en el cual lo podemos imaginar varias láminas de carbono grafito superpuestas y ligeramente comprimidas [Mo, 2015].

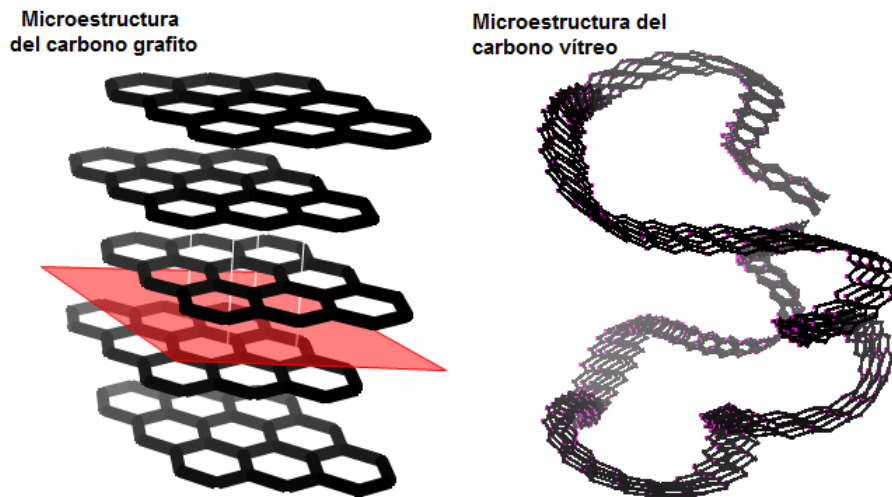


Figura 1.1: Microestructuras del carbono. A la izquierda: Microestructura del carbono grafito. A la derecha: Microestructura del carbono vítreo

Observando la microestructura del grafito de la Fig 1.1, es sencillo reconocer la propiedad más resaltante que tiene, y esta es su extrema blandura. La explicación es el hecho de que las fuerzas de atracción entre capa y capa de grafeno sean del tipo de van der Waals (enlaces débiles no covalentes).

Sin embargo, pese a esta limitación, estudios llevados a cabo desde hace muchos años (80's) [Oren, 1983] sobre este material, han demostrado que puede ser un eficiente electrodo para sistemas electroquímicos que involucren procesos de remoción de impurezas y recuperación de metales [Panizza, 2011].

La elevada porosidad del fieltro resulta ser de gran utilidad para su aplicación eficiente en procesos tipo electro-Fenton, pues permite una muy buena absorción de  $O_2$  en sus poros, el cual automáticamente es reducido en la semicelda catódica como parte de dicho proceso. Por otro lado, su mayor área superficial, comparada con electrodos de carbón vítreo (Fig 1.1), permite un gran incremento en la permeabilidad de la solución (hay un mejor contacto con la solución) [Oren, 1983].

Es así, como es que este material ha sido elegido como uno de los electrodos de trabajo más eficientes en electro-Fenton, sumándole a esta eficiencia su bajo costo relativo [Oren, 1983].

De hecho, en el trabajo de investigación que precede al presente, se probó a este material como electrodo de trabajo en procesos tipo electro-Fenton y se obtuvieron muy buenos resultados en cuanto a la degradación de especies contaminantes no biodegradables, motivo por el cual, será el material base en el actual estudio.

Asimismo, entre otras características del carbón grafito tenemos:

1. Bajo calor específico

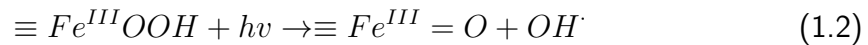
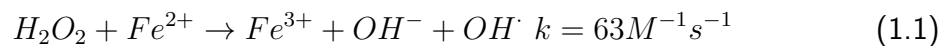
2. Baja densidad
3. Baja conductividad térmica
4. Baja presión de vapor
5. Pueden ser empleados en atmósferas oxidantes hasta  $350^{\circ}\text{C}$  y en atmósferas protegidas (o al vacío) hasta  $3000^{\circ}\text{C}$ .

Adicionalmente, otra de las ventajas a resaltar como su uso de material electródico es que permite la posibilidad de un análisis de la concentración y distribución de materiales depositados electroquímicamente en él a lo largo de su espesor [Oren, 1983]. Es justo esta ventaja la que se espera aprovechar en la presente investigación.

#### 1.4. Papel del Fe y sus óxidos como catalizadores en electro-Fenton

Se conocen alrededor de diecisiete óxidos de hierro en la naturaleza, de los cuales, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goetita ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ), hematita ( $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y maghemita ( $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) son los más ampliamente empleados en procesos de catálisis heterogénea por sistemas tipo electro-Fenton, debido básicamente a su abundancia, facilidad de preparación y bajo costo. Entre los sistemas estudiados hasta la fecha se encuentran magnetita/espuma de carbono mesocelular ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MSU} - \text{F} - \text{C}$ ) [Chun, 2012] y maghemita/tamices moleculares mesoporosos (MCM-14) [Xia, 2011] en la degradación de fenol;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / ácido oxálico en la descomposición de bisfenol A [Beltra, 2009]; diferentes mezclas de cuarzo con goetita, maghemita, magnetita, óxido de hierro y hierro amorfo en el estudio de la descomposición del rojo de metilo (MR) [Hanna, 2008]. Asimismo, sobre soluciones de azul de metileno (MB), se probaron sistemas catalíticos a base de composite de Niobia y óxido de hierro [Oliveira, 2007]. Por otro lado, iones de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ )/ goetita, se emplearon en el tratamiento de soluciones de quinolona [Guimaraes, 2009]. Hematita, lepidrococita, goetita, magnetita y piritita fueron probados en la degradación de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) [Matta, 2008]. Finalmente; también se han realizado estudios de la eficacia de la goetita en la descomposición del 2-clorofenol [Ortiz, 2008]; goetita y hematita en la degradación del pentaclorofenol [Lan, 2010]; goetita inmovilizada en la descomposición de farmaceuticos [Molina, 2012]; así como goetita en la degradación de sulfadiacina [Wang, 2010] y otros compuestos orgánicos como benceno, etilenos clorados, tolueno, etil benceno [Yeh, 2008] y ácidos benzoicos [Pariente, 2008]. De esta manera, todos estos óxidos se hacen atractivos para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales [Puran, 2014] ; [Zhang, 2012]. La magnetita ha ganado considerable atención en este tipo de procesos de degradación [Voelker, 2003] ; [Moura, 2005], ya que es el único óxido de hierro (más abundante) que contiene iones  $\text{Fe}^{2+}$  en su estructura que favorece la formación de radicales hidroxilo a través de la reacción Fenton (Ec. 1.1). Mientras que la goetita, exhibe un mayor campo de aplicación en tratamientos de fotodegradación Fenton (Ec. 1.2) [Wang, 2010].





Es debido a estas características únicas, que la magnetita ha sido foco de la mayoría de estudios en esta área de la electroquímica. A continuación, se hace el listado de las mismas:

- La presencia de cationes  $Fe^{2+}$  en su estructura favorece la reacción electro-Fenton (Ec. 1.1)
- La presencia de sitios octaédricos en su estructura, principalmente ubicados en la superficie del cristal, favorecen su actividad catalítica [Ramankutty, 2001].
- Tiene propiedades magnéticas que facilitan su separación del medio de reacción [Lunhong, 2011].
- La sustitución isoestructural del Fe por otros metales de transición produce cambios en las propiedades físico-químicas de la magnetita, de tal manera que se han logrado conseguir sistemas más activos y versátiles [Moura, 2005].
- Mayor tasa de disolución de magnetita comparada con la de otros óxidos de hierro [Matta, 2008].
- Permite una mayor movilidad electrónica debido a su estructura de espinela inversa [Litter, 1999].

Uno de los estudios más recientes, que aprovechó todas estas propiedades de la magnetita, fue el desarrollado por He [He, 2014], en el cual diferentes concentraciones de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  (0,5;0,75;1,0 y 1,5 g/L) fueron suministradas a densidades de corrientes específicas para llevar a cabo la degradación electro-Fenton del reactivo Blue 19 (RB19). Los resultados indicaron que un porcentaje mayor a 89.7 % del RB19 logró ser removido del sistema empleando una concentración óptima de 1g/L de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  como catalizador; superando la tasa de degradación obtenida por procesos electro-Fenton comerciales (que utilizan  $Fe^{2+}$  como catalizador).

## 1.5. Óxido diférrico $Fe_3O_4$ (magnetita)

La magnetita es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso diférrico ( $Fe_3O_4$ ). El nombre diférrico hace alusión a que en una celda unitaria podemos encontrar al Fe en sus dos estados de oxidación (3+ y 2+). Así, otra forma más específica de escribir su fórmula global sería  $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$ .

El magnetismo de este mineral se debe al ferrimagnetismo, un fenómeno muy parecido al ferromagnetismo, pero de menor intensidad. En una celda unitaria de magnetita, los momentos

magnéticos de los diferentes cationes de hierro se encuentran acoplados fuertemente de forma antiferromagnética; no obstante, el momento magnético resultante en la celda es diferente de cero; la sumatoria de todas estas resultantes magnéticas por cada celda unitaria sería la responsable de que la magnetita sea considerada un imán permanente [Seoighe, 1999]. Algunas propiedades a detallar de la magnetita:

- Puede dar una buena amplificación del campo impuesto, aunque en menor intensidad que un material ferromagnético (Susceptibilidad magnética:  $0,29 \text{ emu/cm}^3$  [Askeland, 2010]).
- Es capaz de retener su magnetización una vez que el campo que la indujo se haya retirado (remanencia máxima:  $92 \text{ emu/g}$ ) [Askeland, 2010].
- Al igual que los materiales ferromagnéticos, presenta punto de saturación ( $M_s$ ), que es punto en el cual ya no aumenta su magnetización, por más que se incremente el campo. Este valor para la magnetita suele estar entre  $471\text{-}480\text{kA/m}$ ) [Sun, 2011].
- Presenta resistencia a ser desmagnetizada: sus valores de fuerza coerciva ( $H_c$ ) oscilan entre  $115\text{-}150\text{oe}$  [Sun, 2011].

Finalmente, en cuanto a su estructura, la magnetita tiene una estructura cúbica y pertenece a la familia de los espinelos inversos, cuya celda unitaria se muestra a continuación:

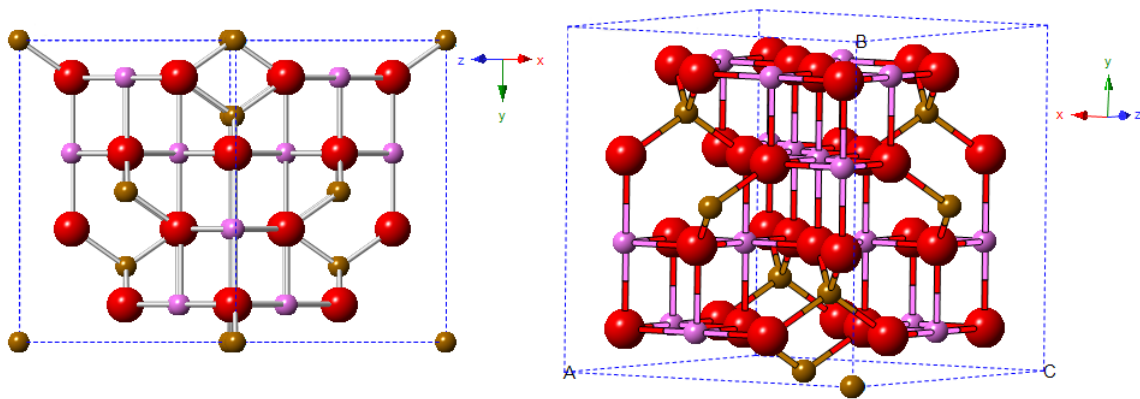


Figura 1.2: Estructura de la magnetita: espinela inversa, vista desde dos perspectivas. Los átomos de oxígeno (**esferas rojas**) forman celdillas unitarias cúbicas centradas en las caras (FCC). Los cationes de Fe se ubican en huecos intersticiales. Los huecos tetraédricos (**esferas marrones**) están ocupados por los iones  $Fe^{3+}$ . Los huecos octaédricos (**esferas rosas**) están ocupados por los iones  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  por igual

## 1.6. Métodos de deposición de $Fe_3O_4$

La magnetita es un óxido de hierro con estructura de espinela inversa ( $a_0 = 8,39 \text{ \AA}$ ), cuya fórmula química es  $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oct}O_4$ . Su deposición sobre diferentes sustratos es

un tema de estudio muy antiguo, que data aproximadamente desde los años 40. Los primeros métodos utilizados como la epitaxia en fase líquida, *sputtering* y *plasma spray*, hoy en día ya no son muy frecuentes [These, 2001], debido a que con el transcurrir del tiempo, han surgido nuevos métodos menos peligrosos, más amigables ambientalmente, y que requieren de temperaturas muchísimo más reducidas ( $25^{\circ}C$ - $90^{\circ}C$ ). No obstante, en el área de los circuitos integrados, las técnicas epitaxiales en fase líquida (PLD), llevadas a cabo a elevadas temperaturas (temperaturas de fusión de sustratos), así como los métodos epitaxiales por haces moleculares (MBE), realizados en alto vacío, son los que siempre suelen emplearse para el depósito de películas magnéticas sobre semiconductores; pues mediante éstas se puede controlar de manera más precisa el nivel de impurezas en el material, el espesor de las películas y la estructura de recristalización requerida [Liu, 2014] ; [Park, 2014]. De hecho, los estudios de mayor impacto, y a su vez más recientes, sobre deposición de películas delgadas de magnetita, son los relacionados a la aplicación de este último tipo de técnicas (mediante el empleo de láser pulsado) sobre diversos materiales conductores de alto punto de fusión (chips) [Takahashi, 2014]; [Fleischer, 2014].

En métodos más convencionales de deposición, los cationes de Fe que conformarían la magnetita eran suministrados por un sustrato [Masanori, 1984]. Si bien es cierto se lograban resultados eficientes, esta técnica limitaba el espesor y la calidad de la película depositada, así como también el uso de sustratos limitados. En el intento de dar solución a este inconveniente, Masanori y colaboradores [Masanori, 1984], en el año 1984, propusieron una nueva técnica, a partir de la cual, los iones Fe serían suministrados, ya no por el sustrato, si no por una solución: el principio se basaría en la disolución de una sal de hierro que contiene a los cationes  $Fe^{2+}$  y otros iones de la forma  $M^{n+}$ . Estos se hidrolizan (reaccionan con el agua del medio) en las especies  $FeOH^{+}$  y  $M(OH)^{(n-1)+}$ , las cuales son adsorbidas sobre la superficie del sustrato. Finalmente, introduciendo un agente oxidante como aire, iones nitrato ( $NO_3^{-}$ ) o corriente anódica ( $-0,6V$  a  $-0,45V$ ), algunos de estos iones  $FeOH^{+}$  serán oxidados a  $FeOH^{2+}$ , a partir de los cuales se desencadena la formación de láminas de magnetita (Fig.1.3 ). Se tendría entonces la siguiente reacción:



A partir del descubrimiento de esta nueva técnica, el estudio de la deposición de  $Fe_3O_4$  comienza a volverse de mayor interés. Se han estudiado combinaciones de diferentes soluciones portadoras de estos iones con diversos sustratos (Tab. 1.2).

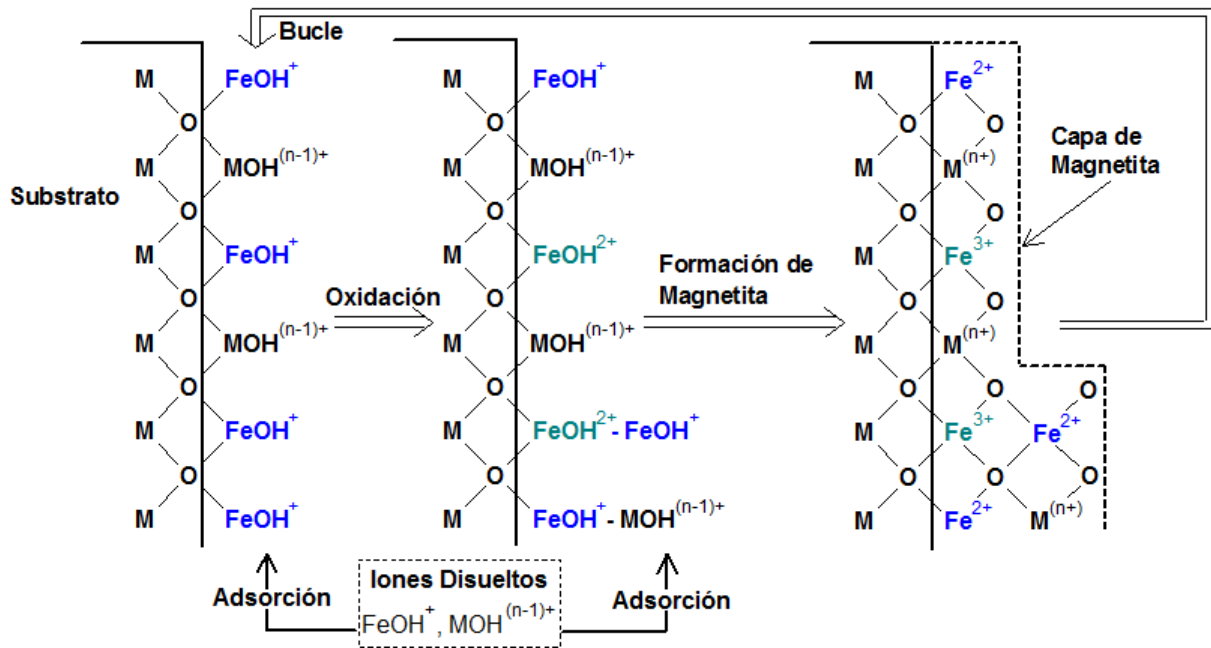


Figura 1.3: Mecanismo de deposición de magnetita

En general, dos son los métodos en los que se clasifica la deposición de magnetita; métodos de deposición electroquímica (electrodeposición) y métodos de deposición por oxidación en fase líquida. El empleo de uno u otro depende básicamente de la finalidad del estudio y de las características magnéticas que se desee obtener de la película, ya que, dependiendo de las diferentes condiciones y parámetros con los cuales se operan los experimentos en cada método, es posible conseguir no solo diferentes eficiencias de deposición, si no también distintos valores de resistencias magnéticas ( $\Omega\text{cm}$ ), fuerzas coercivas (oe), magnetizaciones de saturación (A/m) y reflectividad de las películas [Kelley, 2013]. Así por ejemplo, en el año 2011, Sun hizo un estudio de las propiedades de magnetoresistencia de las películas de magnetita electrodepositadas en un sustrato de carbón vítreo; producto del cual se llegó a concluir, que tanto los valores de fuerza coerciva ( $H_s$ ), como los de saturación magnética ( $M_s$ ) medidos en las películas delgadas son más bajos que los correspondientes a una masa (bulk) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [Sun, 2011]. Asimismo, [Nagata, 2014] hallaron valores razonables de radio giromagnético ( $\gamma = 1,71 \times 10^{11} \text{S}^{-1}\text{T}^{-1}$ ) y magnetización de saturación ( $M_s = 364 \text{emu}/\text{cm}^3$ ) para láminas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  epitaxialmente depositadas sobre un sustrato de óxido de magnesio MgO (001). No obstante, un estudio similar, en donde se empleó  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como sustrato en vez de MgO, determinó propiedades de magnetoresistencia (negativa) y campo de saturación (elevado) de las láminas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  muy diferentes a las del bulk [Gilks, 2013], lo cual indicaría un papel relevante del sustrato sobre las propiedades finales obtenidas. Finalmente, mediante la adición de diferentes moléculas orgánicas (hexametilentetramina, amina de tributilo) al sistema de formación (por electrodeposición) de las partículas de magnetita, se comprobó que es posible obtener partículas de diferentes tamaños y temperaturas de magnetización de saturación dependiendo del tipo de molécula utilizada. De esta manera se hace viable obtener no sólo diferentes valores de propiedades magnéticas y ópticas, si no también de propiedades físicas como el tamaño de partículas.

Tabla 1.2: Principales antecedentes de los diversos métodos de deposición de magnetita

| Solución  | Substrato  | Descripción  | Referencia      |
|---|--|--|-----------------|
| $FeCl_2$ en agua  | Lámina de Cu<br>Polietileno<br>Tereftalato Acero<br>inoxidable | Electrodeposición de<br>películas de $Fe_3O_4$ ,<br>$CoFe_2O_4$ ( $80^\circ C$ )   | Masanori [1984] |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O +$<br>$DMAB$  | “Corning glass”<br>(carbón vítreo)                             | Deposición de películas<br>de $Fe_3O_4$ ( $20^\circ C$ )   | These [2001]    |
| $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot$<br>$6H_2O +$<br>$K(CH_3COO)$   | Diferentes planos<br>cristalinos de una<br>lámina de oro       | Electrodeposición<br>anódica ( $90^\circ C$ )  | Sorenson [2002] |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O +$<br>$DMAB$  | Carbón vítreo<br>recubierto por<br>ZnO                         | Deposición sobre un<br>substrato pre-tratado<br>( $50^\circ C$ )   | Izaki [2004]    |
| Cantidades<br>estequiométricas de<br>$Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ (sales no<br>especificadas) + sal de<br>amonio (no especificada) | Láminas de acero<br>inoxidable<br>(soporte)                    | Preparación de<br>nanopartículas de<br>$Fe_3O_4$ en estado de<br>suspensión coloidal por<br>co-precipitación con<br>metilcelulosa            | Cem [2010]      |
| $FeCl_2 +$<br>$NaNO_2 + CH_3COONH_4$  | Substratos vítreos   | Electrodeposición de<br>película de $Fe_3O_4$ de<br>bajo espesor ( $1\mu m$ )  | Sun [2011]      |
| $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$<br>acomplejado con<br>trietanol amina + NaOH   | Hoja de cobre con<br>películas de<br>nanopartículas            | Electrodeposición de<br>$Fe_3O_4$ para la<br>formación de nano poros<br>de Ni/ $Fe_3O_4$   | Xiong [2012]    |
| $Fe(III) -$<br><i>trietanolamina</i>  | Superalaciones<br>Ni-Cr (Inconel<br>600, Inconel 690)          | Electrodeposición<br>catódica; $Fe_3O_4$ es<br>depositada entre -1,01V<br>a -1,09V con respecto al<br>electrodo de calomel<br>saturado (SCE) | Goujon [2015]   |

Resultaría ahora necesario, buscar las condiciones apropiadas para obtener películas con valores más eficientes de estos parámetros magnéticos, o de lo contrario, encontrar un método de post-tratamiento de las mismas para mejorar su microestructura. Estudios recientes han demostrado que una post-calcinación a  $100^\circ C$  produce un incremento del área superficial específica de la magnetita; por el contrario, temperaturas desde  $300^\circ C$  hasta  $500^\circ C$ , generarían el efecto contrario [Cem, 2010].

Es frecuente el uso de carbón vítreo como sustrato para la deposición de magnetita. Sin embargo, no existen referencias en donde se haya utilizado uno del tipo de fieltro de carbono. De hecho, una de las posibles razones, es probablemente, que el carbón vítreo tiene la capacidad de soportar ambientes industriales mucho más agresivos que el fieltro. Es así que suele emplearse como electrodo de trabajo en procesos electroquímicos industriales [Lewis, 1963]. No obstante, existe evidencia de estudios llevados a cabo sobre fieltro de carbono (que

datan desde los años 80's) [Oren, 1983], los cuales han resaltado el uso del mismo como un eficiente electrodo en sistemas electroquímicos que involucren procesos de remoción de impurezas y recuperación de metales pesados [Panizza, 2011]. Asimismo, con las modernas técnicas de fabricación, se han logrado obtener fieltros que pueden resistir atmósferas oxidantes con temperaturas de hasta  $350^{\circ}\text{C}$ ; así como atmósferas protegidas (o al vacío), hasta los  $3000^{\circ}\text{C}$  [Oren, 1983]. Finalmente, estudios más recientes resaltan el empleo del fieltro de carbono formando materiales compuestos con nanofibras de carbono (NFCs) [Zhou, 2009]. Estos últimos constituirían un eficiente sistema catalizador (debido principalmente a las NFCs) de fácil manejo, gran resistencia mecánica y estabilidad química. Estas últimas propiedades gracias a la presencia del fieltro de carbono como material compacto de soporte de las NFCs [Li, 2006].

## 1.7. Factores que afectan la deposición de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### 1.7.1. Temperatura del sistema

Este es un parámetro muy importante a controlar, puesto que el potencial a aplicar para que se lleve a cabo la electrólisis está en función de la temperatura. Por otro lado, va a acondicionar los resultados que puedan obtenerse de los barridos voltamperométricos que se realicen sobre la solución de Fe a emplearse en el presente estudio, ya que jugará un papel clave en la difusión de los iones (que generan corriente en la solución):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1.4)$$

La Ec. 1.4 es la ecuación que determina el coeficiente de difusión de una especie [Askeland, 2010], donde:

- $D$  = coeficiente de difusión de la especie ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $D_0$  = constante de un determinado sistema de difusión ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
- $Q$  = energía de activación requerida para que se mueva un número de Avogadro de átomo o iones ( $\text{kJ}/\text{mol}$ )
- $R$  = constante de gas ideal ( $8,314\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$ )
- $T$  = temperatura absoluta (K)

### 1.7.2. pH del sistema

Dependiendo de la concentración de iones hidronio ( $\text{H}^+$ ) en solución es que se puede tener una misma especie de partida (reactivo inicial) en diferentes formas (cargado positivamente,

cargado negativamente, hidrolizado, descompuesto, etc). Los diagramas de Pourbaix representan el equilibrio estable entre dichas formas cuando se encuentran en un sistema acuoso electroquímico. Tal y como se aprecia de la Tabla 1.2, para lograr una electrodeposición de magnetita sería necesario partir de las especies en equilibrio de  $Fe^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ , dependiendo si lo que se desea realizar es una electrodeposición anódica, o catódica de  $Fe_3O_4$  respectivamente. Esto se logra siempre y cuando nos encontremos en el rango de pH adecuado que aseguren la estabilidad de dichas especies.

### 1.7.3. Potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo (ET) en una celda electroquímica

Si analizamos la Ec.1.5, es sencillo notar que la temperatura del sistema juega un papel determinante en la correcta elección del potencial aplicado ( $E_{cel}$ ) para que se lleve a cabo una reacción de interés. Asimismo, el pH del sistema también tendría un papel importante en la elección del potencial, desde que este se encuentra relacionado con las concentraciones de los reactivos, las cuales también aparecen en la ecuación de Nernst. Esto quiere decir, que variando los valores de temperatura y concentraciones de reactivos en un sistema, podemos tener diferentes respuestas del mismo, las cuales se pueden apreciar mediante barridos voltamperométricos.

$$E_{cel} = E_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[x]_2}{[x]_1} \quad (1.5)$$

La Ec. 1.5 es llamada ecuación de Nernst, la cual nos permite determinar, teóricamente, la fem mínima ( $E_{cel}$ ) que debe de aplicarse al sistema en cuestión (mediante el empleo de un Potenciostato/Galvanostato) para que se desencadene la reacción electroquímica deseada (no espontánea); todo esto bajo ciertas condiciones y parámetros, entre los cuales tenemos:

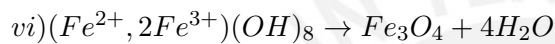
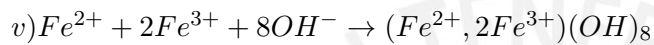
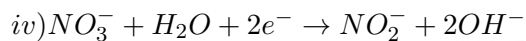
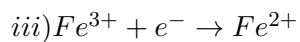
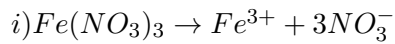
- $E_{cel}^0$  = potencial de reducción de la reacción en cuestión bajo condiciones estándar
- T = temperatura del sistema (K)
- n = número de moles de electrones transferidas en la redox
- actividad (medida de la concentración efectiva) de todas las especies en cuestión ( $[x_1], [x_2]$ )

**\*R y F = constantes (R: constante de gases ideales, F: constante de Faraday)**

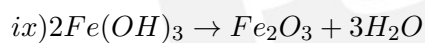
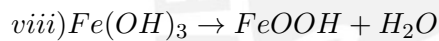
### 1.7.4. Agente reductor

El empleo de un agente reductor es necesario sólo en caso de descartar el método de deposición asistida electroquímicamente. La elección del mismo depende de su potencial de oxidación (que sea lo suficientemente favorable como para desencadenar la reacción redox);

dependiendo de lo estable que éste sea en el medio a trabajar (que no se descomponga térmicamente en caso se trabaje a temperaturas elevadas); y finalmente, del costo y condiciones de seguridad del mismo. Un agente reductor reportado para asistir la deposición de magnetita es el dimetolaminoborano (DMAB) [These, 2001]. El mecanismo de deposición de magnetita aún no es claro; sin embargo, se puede especular que éste podría seguir los siguientes pasos a temperatura ambiente (298K):



Asimismo, a temperaturas mayores de 333K, se determinó que podrían dominar las siguientes reacciones:



## 1.8. Técnicas electroquímicas

### 1.8.1. Ensayos voltamperométricos

La voltametría es un método electroanalítico que abarca un grupo de técnicas electroquímicas basadas en la respuesta corriente-potencial de un electrodo (sistema metal/solución) polarizable, el cual se encuentra en la solución que se desea analizar [Flores, 1995]

A continuación, se muestra una gráfica típica producto de esta técnica (Fig. 1.7). Esta recibe el nombre de voltamograma.



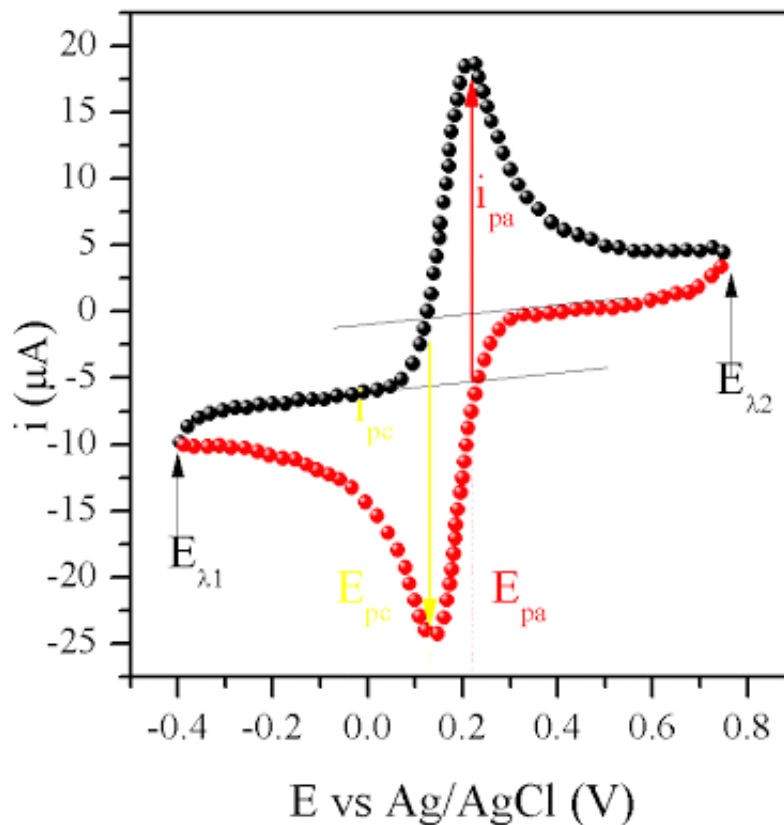


Figura 1.4: Voltamperograma típico [Flores, 1995]

El experimento del cual se originó consiste básicamente en aplicar un intervalo de potenciales discretos sobre un electrodo de trabajo, a una cierta velocidad; de tal manera que éste quede polarizado (adquiera una diferencia de potencial fem). Como resultado de este último fenómeno, se va a inducir una corriente ( $I$ ) en la solución (Ec. 1.6). A más grande sea la misma (picos  $E_{pc}$  y  $E_{pa}$  de la Fig. 1.4), implica que hay mayor movimiento de iones que la generan, por lo que a este hecho a su vez se le asocia la existencia de una reacción redox.

$$\text{Voltaje}(V) = \text{Intensidad}(I) \times \text{Resistencia}(R) \quad (1.6)$$

Cada sistema electroquímico tendrá un voltamograma diferente (dependiendo de qué sistemas se trate y bajo qué condiciones). De allí a que la técnica de voltimetría (específicamente voltimetría cíclica) sea considerada quizás la técnica electroquímica más versátil para el estudio de especies electroactivas [Panduranga, 2008]; motivo por el cual, será la técnica empleada en el presente trabajo de investigación.

### 1.8.2. Ensayos Coulombimétricos

Los ensayos coulombimétricos consisten en la medición de la cantidad de corriente necesaria para llevar a cabo la conversión de una especie o analito a un estado de oxidación distinto. Se define «Q» como la cantidad total de electricidad transferida en dicho proceso de conversión [Cost, 2014].

Los métodos coulombimétricos se basan en la ley que Michael Faraday propuso en el año 1834, en la cual postula lo siguiente:

*"la masa de una sustancia alterada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo, si a través de este se hace pasar durante el tiempo una corriente continua de intensidad fija»*

Postulado del cual se obtiene la siguiente relación:

$$N_{mol} = \frac{Q}{nF} = \frac{i \times t}{nF} \quad (1.7)$$

Donde:

$N_{mol}$  = número de moles de la sustancia producida en el electrodo

Q = corriente eléctrica (en Coulombs) involucrada en el proceso de transformación de la sustancia inicial

n = número de valencia de la sustancia como ion en la solución (electrones por mol)

F =  $96500 \text{ C mol}^{-1}$  (por mol de electrones) es la Constante de Faraday

i = corriente eléctrica (en Amperios)

t = tiempo transcurrido de reacción (en segundos)

De esta manera, se tendría que cada vez que circule un mol de electrones por el sistema (n), se generará, depositará o disolverá un equivalente de la especie en cuestión ( $N_{mol}$ ). Asimismo, mediante la misma ecuación (Ec. 1.7) también es posible calcular el tiempo requerido para el depósito de determinada cantidad de analito.

### 1.8.3. Potenciostato/Galvanostato

Un Potenciostato/Galvanostato es un equipo que permite realizar pruebas electroquímicas con el propósito de estudiar sistemas redox y evaluar la corrosión en diferentes materiales, ya se suministrando una diferencia de potencial controlada (**ensayos voltamperométricos**) y midiendo la corriente que circula a través de una celda (**modo potenciostato**); o suministrando una corriente controlada (**ensayos coulombimétricos**) y midiendo la diferencia de potencial en los terminales (electrodos) de la celda electroquímica (**modo galvanostato**).

El equipo es capaz de registrar de forma automática los valores o resultados a lo largo del tiempo durante el cual transcurre la prueba. Asimismo, es capaz de detectar situaciones anómalas y de detener el ensayo si es necesario. Su funcionamiento se basa en un sistema de tres electrodos.

#### 1.8.3.1. Sistema de tres electrodos

Para llevar a cabo un experimento de voltametría, se requieren al menos dos electrodos, uno de trabajo, al cual llamaremos «ET»; y otro auxiliar, al que llamaremos «EA». La aplicación del potencial (de manera controlada) se da sobre el ET, el cual se encuentra en contacto con

el analito. Este potencial debe ser suficiente como para impulsar la transferencia de electrones desde y hacia el analito (si queremos que se lleva a cabo la reacción). Si el ET funciona como la semicelda catódica (donde se lleva a cabo la reacción de reducción), y el EA actúa como la semicelda anódica proveedora de electrones (reacción de oxidación); este último electrodo deberá tener un potencial conocido y “estable”, con el cual el equipo (Potenciostato/Galvanotasto) pueda medir el potencial del electrodo de trabajo (por diferencia de potencial) que es el que verdaderamente interesa determinar (de ahí el nombre de electrodo de trabajo) [Woodward, 1996].

No obstante, el problema radica en que en este tipo de sistemas, el potencial del EA no se mantiene tan estable como debiera, ya que por él transcurre corriente eléctrica (este hecho se deduce de la ley de ohm representada en la ecuación 1.6). Para resolver este problema, el papel proveedor de electrones y el de potencial de referencia son divididos en dos electrodos separados, de tal manera que ahora tenemos tres electrodos en el sistema:

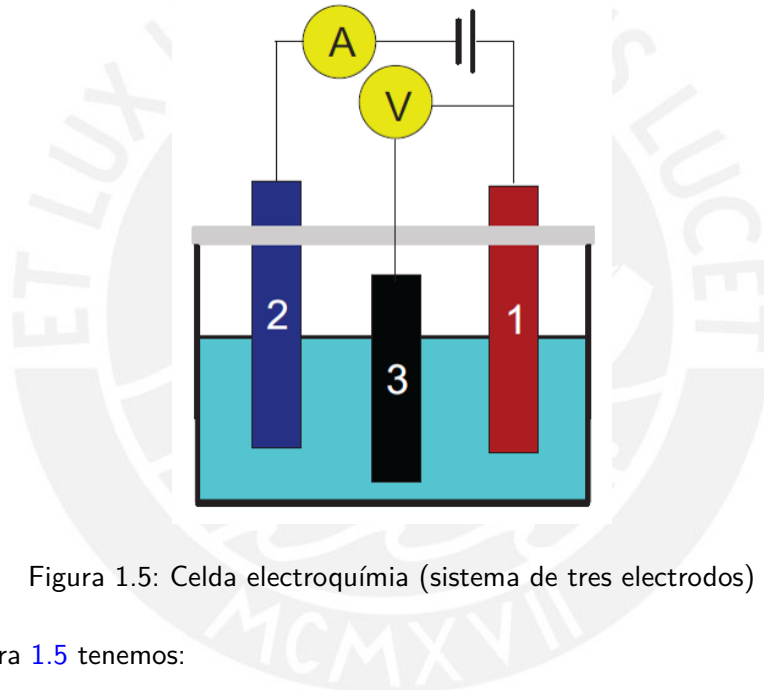


Figura 1.5: Celda electroquímica (sistema de tres electrodos)

De la Figura 1.5 tenemos:

Electrodo 1: ET

Electrodo 2: EA, por el cual pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el ET

Electrodo 3: electrodo de referencia (ER); es la semicelda exclusivamente de referencia, con un potencial de reducción conocido y estable, por la cual no se hace pasar corriente.

La función de mantenimiento del potencial del ET con respecto al ER en un valor fijo, es asignada al potenciostato, el cual a su vez mantiene el potencial controlado bajo una función de variación específica (definida previamente por un ordenador) [Rueda, 2004].

#### 1.8.4. Diagramas de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica de las formas o dominios de estabilidad que se pueden presentar en un sistema metal, electrolito (normalmente agua a 25°C)

y compuestos relacionados, en función del pH y potencial del medio en el que se encuentre. Se observa en el diagrama de Pourbaix de la Figura 1.6 que el pH se encuentra en el eje de las abscisas; mientras que el potencial, en el eje de las ordenadas. Las áreas que delimitan las líneas oblicuas, horizontales y verticales representan zonas de estabilidad de una determinada especie. Las funciones que representan dichas líneas se obtienen tras realizar cálculos de equilibrio electroquímicos (mediante la ecuación de nerst, Ec. 1.5) y químicos (empleando constantes de equilibrio de diferentes compuestos metálicos). Finalmente, se observa también en la Figura 1.6 dos líneas gruesas discontinuas «a» y «b» las cuales representan el equilibrio de descomposición del agua, con el desprendimiento de oxígeno e hidrógeno respectivamente [Munoz, 2000].

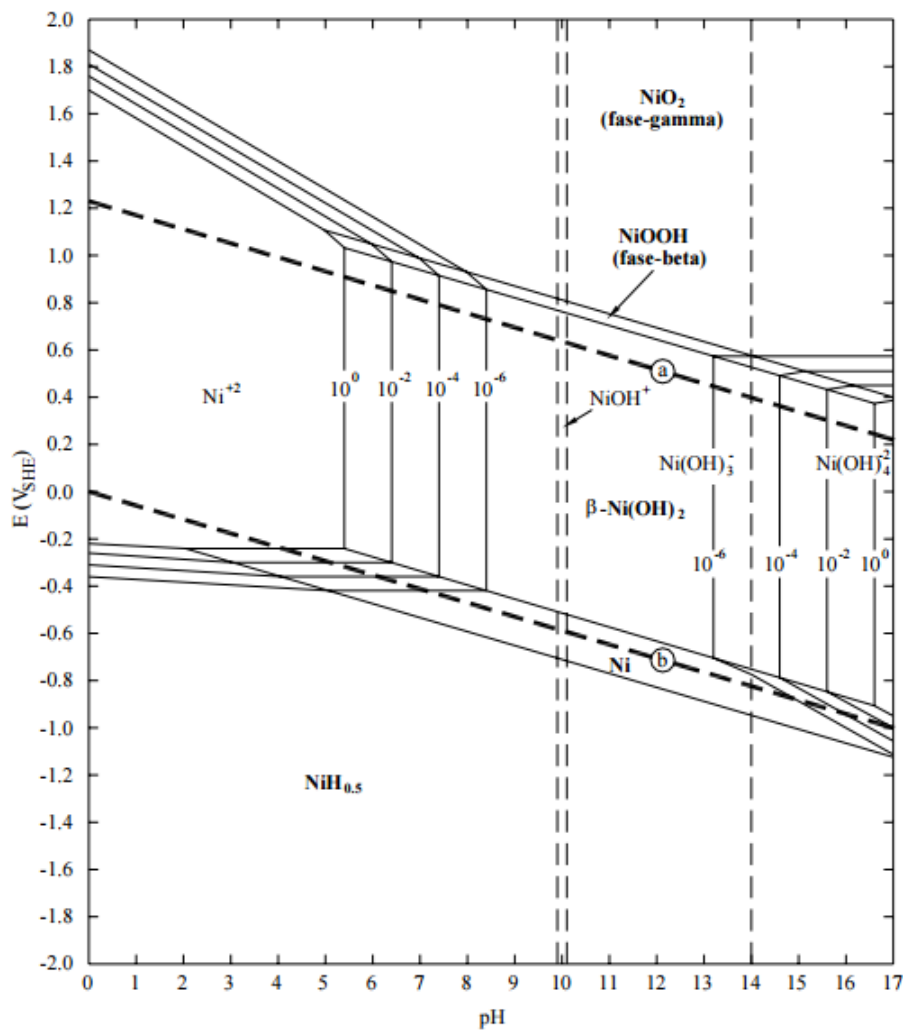


Figura 1.6: Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema Níquel-agua a 25°C [Munoz, 2000]

De esta manera, los diagramas de Pourbaix se convierten en una herramienta muy importante en la predicción del comportamiento termodinámico de sistemas, siendo muy útiles en el campo de la corrosión y en muchos otros como recubrimientos, electrólisis industrial, celdas eléctricas, tratamientos de agua e hidrometalurgia, etc.

## 1.9. Métodos de caracterización de $Fe_3O_4$

### 1.9.1. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica ampliamente empleada para la caracterización de compuestos de hierro, pues permite el estudio de sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. El efecto que se genera en esta técnica espectroscópica es el efecto Mössbauer, debido a que fue descubierto en el año 1958 por Rudolf Mössbauer, quien realizó sus trabajos con isótopos radioactivos como  $^{191}Ir$  e  $^{14}Ir$ . Algunos conceptos relacionados con el efecto Mössbauer son:

#### 1.9.1.1. Absorción resonante de radiación

Un sistema cuántico se excita cuando absorbe una cantidad de energía. Asimismo, éste puede desexcitarse emitiendo la misma cantidad de radiación que absorbió, regresando a su estado basal. La energía emitida puede excitar a núcleos de átomos vecinos y de esta manera se genera un fenómeno o cadena de absorción resonante (ver Fig. 1.7).

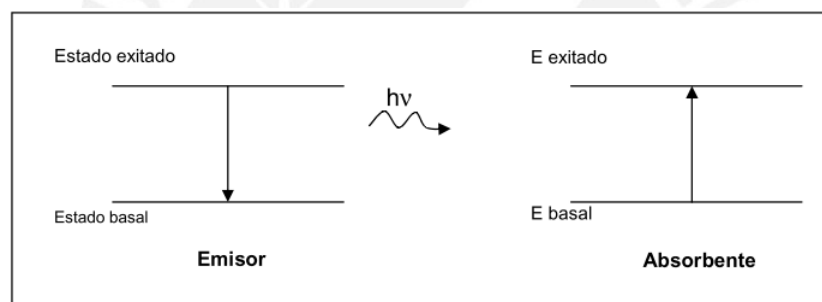


Figura 1.7: Absorción resonante de radiación [Urquijo, 2007]

No obstante, parte de la energía al momento de ser emitida y absorbida suele perderse; esto es lo que se conoce como energía de retroceso ( $E_r$ ) del núcleo radiado (para que se pueda dar la conservación del momento y la energía). Al perderse dicha energía, la absorción por resonancia se ve imposibilitada, a menos que ésta sea lo suficientemente pequeña. Ante esto se tiene que la absorción resonante se llevará a cabo siempre que la energía perdida durante la emisión y absorción ( $E_r$ ) sea pequeña en comparación con la distribución de energía de la absorción y emisión (transición nuclear) (ver Fig 1.8).

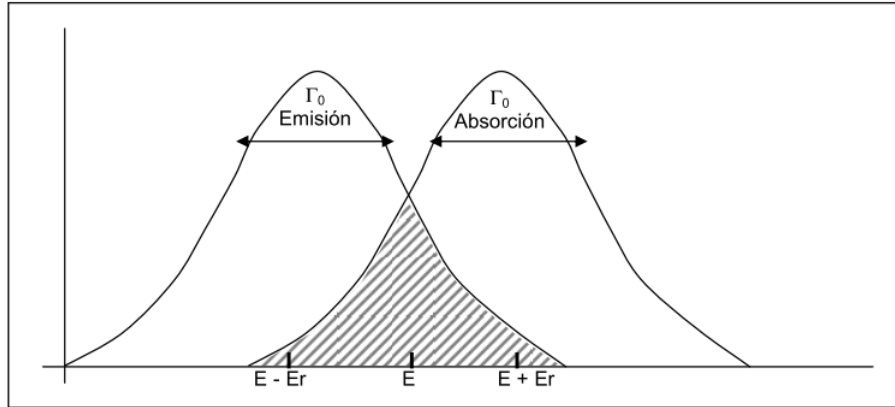


Figura 1.8: Perfil de las energías de emisión y absorción. Se muestra el área de resonancia sombreada [Urquijo, 2007]

### 1.9.1.2. Efecto Mössbauer

Cuando se trabaja con radiación gamma ( $\gamma$ ) de alta energía, resulta difícil observar el efecto de radiación resonante, debido a que la distribución de absorción y emisión de energía es muy pequeña comparada con  $E_r$ . Sin embargo, Rudolf Mössbauer descubrió que al emplear muestras de  $^{14}\text{Ir}$ , una fracción de rayos gamma era emitida y absorbida sin pérdida de energía de retroceso; y que ésta fracción se hacía mayor a medida que disminuía la temperatura de la muestra. Según la teoría de sólidos de Einstein, cuando un núcleo es excitado y se desexcita para emitir radiación, la  $E_r$  es invertida para excitar los modos vibracionales de la red; sin embargo, en ciertos átomos, la  $E_r$  suele ser menor a la energía de excitación de red, por lo que existe la probabilidad que la emisión radiante se lleve a cabo sin pérdida de energía por retroceso. A esta probabilidad se le conoce como fracción Mössbauer, que depende del sólido y aumenta al decrecer la temperatura. Ante esto, se define al efecto Mössbauer como «la absorción y emisión de rayos gamma por un núcleo ligado a un sólido sin transferencia o pérdida de energía por retroceso del núcleo». Núcleos como los del isótopo  $^{57}\text{Fe}$  presentan este efecto.

### 1.9.1.3. Interacciones hiperfinas

Constituyen interacciones de carácter electromagnético, de electrones vecinos con las distribuciones de carga del núcleo (interacciones núcleo/ambiente). Suelen ser de tres tipos:

Tabla 1.3: Tipos de interacción y parámetros hiperfinos

| Tipo de Interacción hiperfina | Parámetro hiperfino para su determinación |
|-------------------------------|---|
| Monopolar eléctrica           | corrimiento isomérico (IS)                |
| Cuadrupolar eléctrica         | desdoblamiento cuadrupolar (QS)           |
| Dipolar magnética             | campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ )    |

#### 1.9.1.4. Corrimiento isomérico (IS)

La interacción monopolar eléctrica es un tipo de interacción electrostática entre la distribución de carga del núcleo y los electrones que tienen una probabilidad no nula de encontrarse en la región nuclear (electrones ubicados en orbitales tipo s). Esta interacción genera un desplazamiento de los niveles basales y de excitación tanto de la fuente como del absorbente que suelen encontrarse en ambientes separados; motivo por el cual, ambos presentan diferentes corrimientos o desplazamientos en sus niveles.

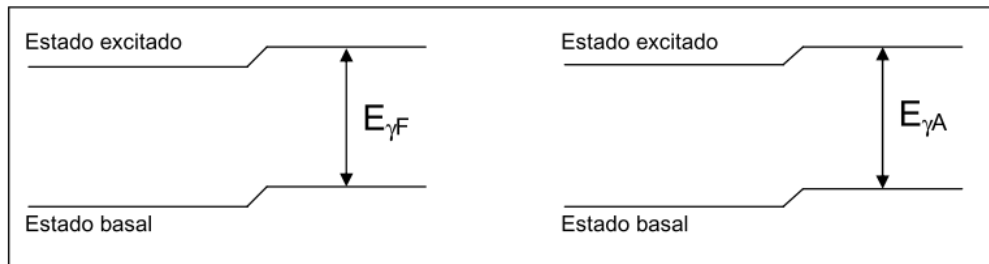


Figura 1.9: Corrimiento isomérico para la fuente ( $E_{\gamma F}$ ) y el absorbente ( $E_{\gamma A}$ ) [Urquijo, 2007]

El corrimiento isomérico queda definido entonces como  $IS = E_{\gamma A} - E_{\gamma F}$ . De esta manera, si IS es mayor a cero, es claro que la  $E_{\gamma F}$  emitida por la fuente no es suficiente para excitar a los núcleos del absorbente. Un movimiento de la fuente a una velocidad adecuada incrementa la energía de los rayos gamma por efecto Doppler, de tal manera que se llega al rango del ancho de línea de excitación del absorbente. Es por esta razón que los espectros de Mössbauer presentan en su eje de las abscisas la velocidad de la fuente expresada en mm/s. Un comportamiento típico de los núcleos del isótopo  $^{57}\text{Fe}$  es que un mayor número de electrones «s» contribuirá a un corrimiento isomérico menor (más negativo).

#### 1.9.1.5. Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (QS)

Es la interacción del momento cuadrupolar (Q) con un campo eléctrico no homogéneo (EFG) originado por cargas extranucleares. Cabe resaltar, que un momento cuadrupolar sólo lo poseen núcleos cuya distribución de carga es no esférica (núcleos con número cuántico de espín mayor a 1/2). La interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo Q con el gradiente de campo eléctrico EFG crea un desdoblamiento de los niveles de energía del nivel excitado, con una energía de separación QS (desdoblamiento cuadrupolar eléctrico).

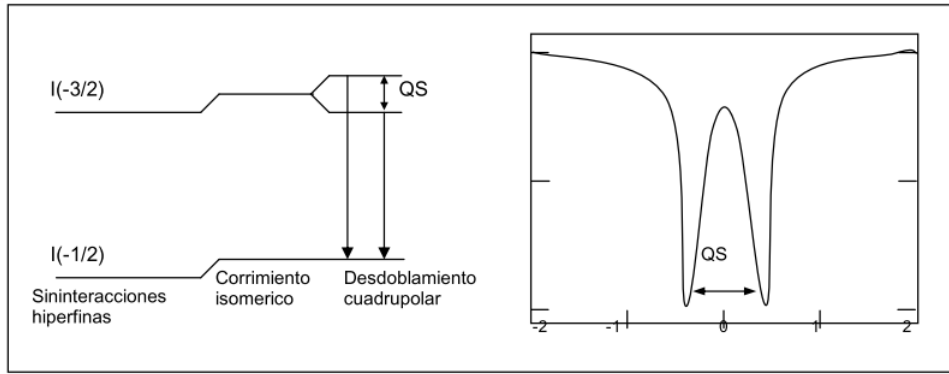


Figura 1.10: Desdoblamiento cuadrupolar. Este se observa en un espectro Mössbauer como la diferencia de energía entre las dos líneas de absorción [Urquijo, 2007]

### 1.9.1.6. Interacción magnética hiperfina ( $H_{hf}$ )

Interacción que se da entre el momento magnético dipolar de un núcleo ( $\mu$ ) con el campo magnético local o aplicado que experimenta el mismo ( $B$ ). Esta interacción es la responsable del desdoblamiento de los niveles basales y excitados con una energía ( $E_m$ ) dada por la siguiente expresión:

$$E_m = -g_N \beta_N m_p I H_{hf} \quad (1.8)$$

Donde:

- $g_N$ : factor giromagnético nuclear
- $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ , con  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  y  $h$  es la constante de Planck
- $m_p$ : masa del protón
- $I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$

Para el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , se tiene que el nivel basal ( $I = 1/2$ ) se divide en dos subniveles; mientras que el primer nivel excitado ( $I=3/2$ ), en cuatro. Debido a la regla de la selección  $\Delta m_i = 0 \pm 1$  y a que  $g_N$  adopta diferente signo y valor para los niveles excitados y fundamentales; sólo son posibles seis transiciones, como se observa en la Figura 1.11 [Urquijo, 2007].



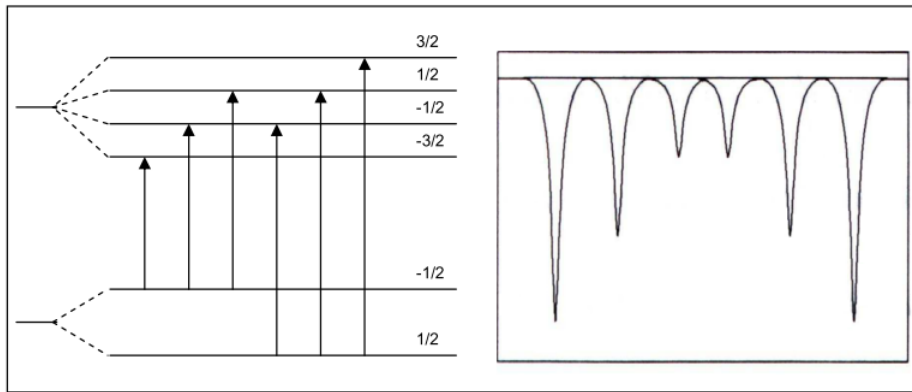


Figura 1.11: Interacción magnética hiperfina [Urquijo, 2007]

De esta manera, es posible distinguir diferentes óxidos de Fe mediante sus parámetros hiperfinos [Cerón, 2013]

Tabla 1.4: Propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas de óxidos de Fe .  
<sup>a</sup>Por arriba de la transición de Morin (fase débilmente ferromagnética); <sup>b</sup>El espectro consiste en dos componentes discretas por arriba de la transición de verwey y de varias componentes discretas debajo de dicha transición (FI = ferrimagnético, DB = débilmente ferromagnético, AF = antiferromagnético).

| Mineral                      | Fórmula                 | Sistema Cristalino    | Tipo de estructura       | CARAC MAGN            | Campo hiperfino (T) 295K | IS 295K (mm/s) | Espectro Mössbauer                    |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|----------------|---------------------------------------|
| <b>Hematita</b>              | $\alpha - Fe_2O_3$      | Hexagonal             | Corundum                 | DF <sup>a</sup><br>AF | 51,8                     | 0,36           | Sexteto                               |
| <b>Maghemita</b>             | $\gamma - Fe_2O_3$      | Cúbico o Tetragonal   | Defecto espinel          | FI                    | 50,0                     | 0,32           | -                                     |
| <b>Magnetita</b>             | $Fe_3O_4$               | Cúbico                | Espinel inverso          | FI <sup>b</sup>       | 49,0<br>46,0             | 0,28<br>0,66   | Dos sextetos (dos sitios cristalinos) |
| <b>Goetita Óxido ferroso</b> | $\alpha - FeOOH$<br>FeO | Ortorrómico<br>Cúbico | Diáspora<br>Defecto NaCl | AF                    | 38,2                     | 0,37           | Doblete y sexteto                     |
| <b>Lepidocrocita</b>         | $\gamma - FeOOH$        | Ortorrómico           | Boenmite                 | AF                    | -                        | 0,30           | Doblete y sexteto                     |
| <b>Lepidocrocita</b>         | $\delta - FeOOH$        | Ortorrómico           | $CdI_2$                  | AF                    | -                        | 0,30           | -                                     |

### 1.9.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Max von Laue, en 1912, descubrió que las sustancias cristalinas actúan como redes de difracción tridimensionales para ondas electromagnéticas del tipo rayos X, debido a que la longitud de onda de estos ( $\text{Å}$ ) es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas.

Es por esta razón que la difracción de rayos X en la actualidad constituye una técnica muy común para el estudio de las estructuras cristalinas y espaciado interatómico (Ver Fig 1.12).

El fenómeno de difracción tiene su origen en la interferencia constructiva de los rayos-X monocromáticos y una muestra cristalina (Ver Fig 1.12b). Estos rayos son generados por un tubo de rayos catódicos, el cual funciona como un filtro, colimador (concentrador) y orientador de longitudes de onda hacia la muestra a ser analizada. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y rayos refractados) cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (Ec. 1.9) la cual relaciona la longitud de onda de radiación electromagnética para un ángulo de difracción y un espaciado entre los planos cristalográficos determinados para una muestra cristalina. Estos rayos difractados son detectados, procesados y contabilizados.

$$\sin\theta = \frac{m\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1.9)$$

Donde:

$\theta$ : mitad del ángulo entre la dirección del haz difractado y el haz original

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X

$d_{hkl}$ : distancia interplanar entre los planos que causan interferencia constructiva del haz

$m$ : número entero de longitudes de onda

Esta ecuación se basa en la diferencia de caminos recorridos por el haz incidente y el haz difractado, la cual debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda para que se lleve a cabo la interferencia constructiva o reforzamiento del haz.

Mediante la exploración de la muestra a través de una gama de ángulos ( $2\theta$ ), todas las posibles direcciones de difracción de la muestra logran ser alcanzadas gracias a la orientación aleatoria del material en polvo, como es el caso del presente trabajo. La obtención de los difractogramas permite la identificación de la fase o material que se está analizando, así como el grado de cristalización u orientación preferencial que posea. La caracterización es única debido a que cada material tiene espaciados interplanares definidos ( $d$ ) y ángulos  $\theta$  de difracción característicos. Típicamente, esto se logra mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con patrones de referencia estándar [East, 2015].

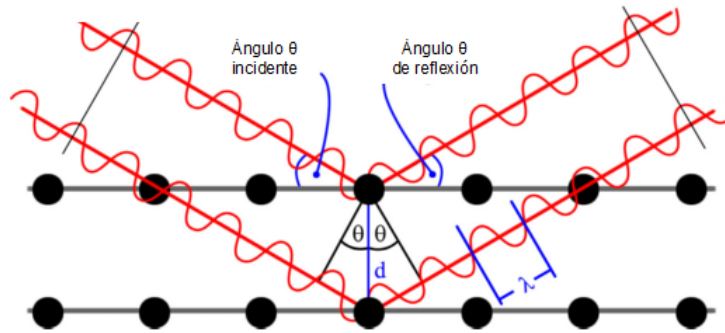


Figura 1.12: Ley de Bragg [East, 2015]

Adicionalmente, por rayos X se puede determinar el tamaño promedio (MCD) de los cristales que conforman la muestra policristalina, a partir de la ecuación de Scherrer, donde se emplea la anchura a la mitad del pico de mayor intensidad del difractograma.

$$MCD = \frac{\kappa \lambda}{FWHM \cos \theta} \frac{180}{\pi} \quad (1.10)$$

Donde:

$\kappa$ : constante, generalmente 0,9

$FWHM$ : anchura a la mitad del pico de mayor intensidad del difractograma de la muestra

### 1.9.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Permite la observación y análisis de todo tipo de superficies. Toda superficie de una muestra que es alcanzada por un haz de electrones de alta energía (5 a 40 kV) da lugar a un conjunto de señales que pueden ser detectadas en forma independiente y que, procesadas de manera electrónica, pueden ser visualizadas en una pantalla.

Las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico-electrónico constituido por las siguientes partes (Ver Fig 1.13):

- Una columna óptico-electrónica que genera un haz de electrones finamente colimados y que inciden sobre la superficie de la muestra analizada.
- Un sistema de doble barrido del haz electrónico.
- Un sistema de detección de las señales originadas en la superficie de la muestra.
- Un sistema electrónico de amplificación de estas señales.
- Un sistema para la visualización de las imágenes (Tubo de rayos catódicos).

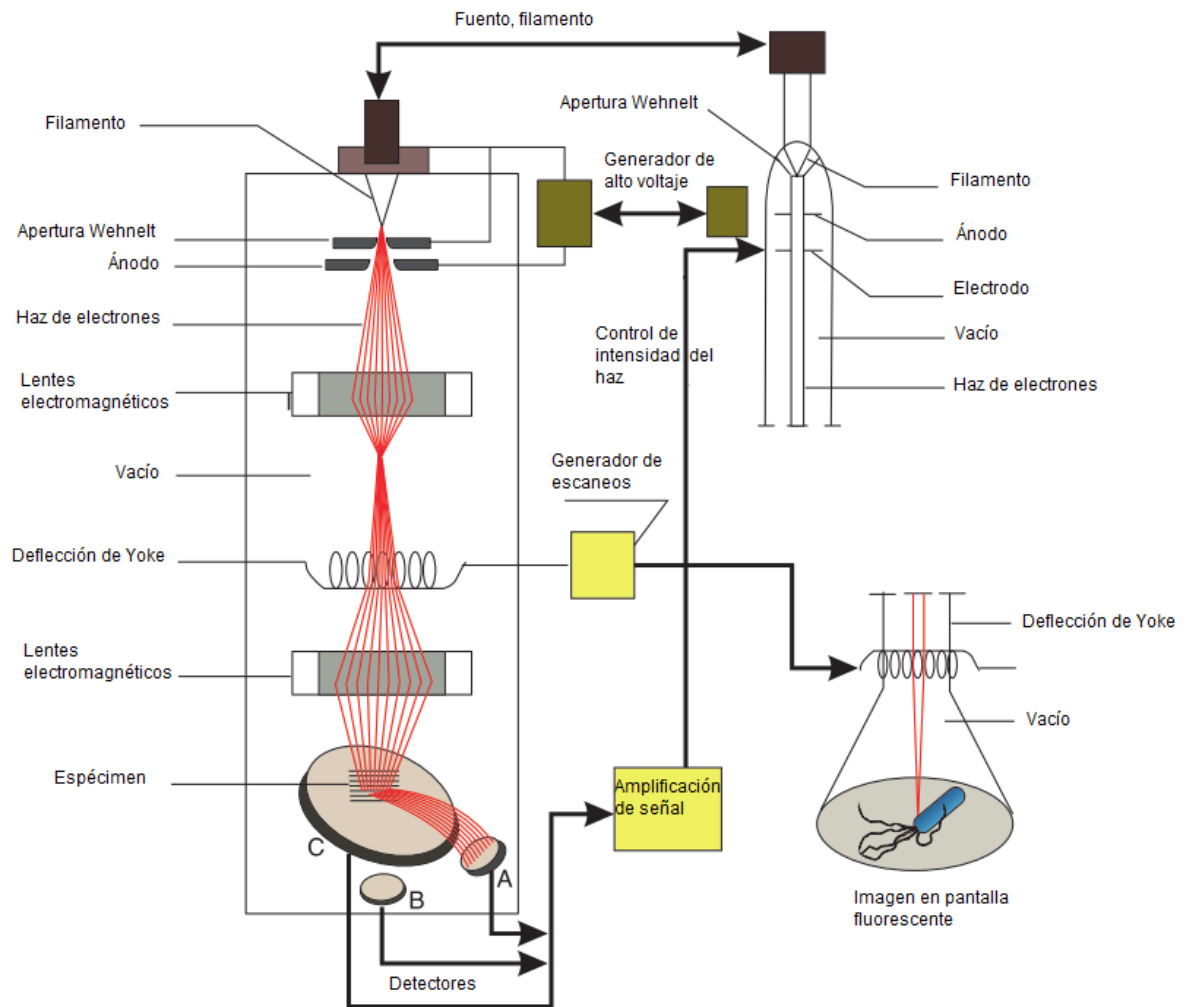


Figura 1.13: Típico microscopio electrónico de barrido [Roane, 2009]

Las bobinas del sistema de barrido hacen que el haz de electrones explore una región elegida de la superficie de la muestra mediante un barridos horizontales y verticales. Las señales que salen de la superficie de la muestra pueden ser detectadas en forma independiente, convertidas en pulsos electrónicos y luego amplificadas para ser visualizadas en una pantalla. Si con alguna de estas señales amplificadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida para cada uno de los puntos de la muestra que son barridos por el haz de electrones.

Existen tres modos de operación del microscopio electrónico de barrido

Tabla 1.5: Modos de operación de un SEM

| Modo              | Señal detectada            | Información   | Resolución                                     |
|-------------------|----------------------------|---|--|
| <b>Emisivo</b>    | Electrones secundarios     | Topografía<br>Voltaje<br>Campos<br>Eléctricos y<br>magnéticos | 100A <sup>o</sup><br>1000A <sup>o</sup><br>1μm |
| <b>Reflectivo</b> | Electrones retrodifundidos | Composición<br>topográfica                                    | 1000A <sup>o</sup>                             |
| <b>Rayos X</b>    | Rayos X                    | Composición<br>química  | 1μm  |

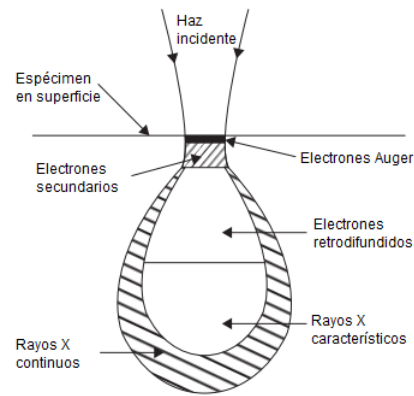


Figura 1.14: Región de interacción y tipo de respuesta de la muestra (SEM-EDS) [Smallman, 2007].

El modo de operación más utilizado es el emisivo. En este caso la señal que se detecta son los electrones secundarios que emite la superficie de la muestra. Las zonas claras y oscuras sobre la pantalla del equipo constituyen así la imagen que nos proporciona el microscopio electrónico de barrido (puntos brillantes corresponden a una alta emisión de electrones secundarios). Las variaciones de intensidad sobre la pantalla del equipo sugieren al observador sensaciones de relieve (elevaciones y depresiones) que corresponden a la topografía de la muestra analizada; no obstante, las imágenes que genera un SEM solo son bi-dimensionales. Entre las principales ventajas del SEM se encuentran: facilidad de interpretación de imágenes, una alta resolución entre 30 a 100 Å (3 a 10 nm) a diferencia del microscopio óptico es 1 micra (10000 Å), Fácil preparación de muestra y muy alta profundidad de foco. Amplio rango de aumentos: 20X a 300 000X [East, 2015].

En cuanto a los detectores, para detectar electrones secundarios y retrodifundidos se suele utilizar el detector de electrones de Everhart & Thornley. En este tipo de componentes, la detección de electrones secundarios (baja energía) se lleva a cabo polarizando la grilla positivamente a unos 250 V. De esta manera, los electrones secundarios emitidos por la muestra son acelerados hacia el detector por este campo eléctrico resultante y reaccelerados por un potencial más elevado (10 kV) hacia un cristal centellador. En el cristal centellador se origina un pulso luminoso (fotón) por cada electrón incidente. Cada uno de estos fotones pasa por una guía de luz hacia el fotomultiplicador. La cascada de fotones resultante es convertida en un pulso eléctrico por un detector final, el cual es posteriormente amplificado por un sistema electrónico subsiguiente. Para la detección de electrones retrodifundidos (alta energía) se utiliza el mismo dispositivo, pero llevando el potencial de la grilla a un valor ligeramente negativo, de manera que solo los electrones retrodifundidos (alta energía) puedan llegar al cristal centellador (Ver Fig 1.15). Finalmente, para la detección de Rayos X se utiliza un detector de Si (Li). Este detector es una lámina de Silicio tratada con Litio, de manera que en su estructura no existan

trampas de electrones (vacancias cargadas eléctricamente).

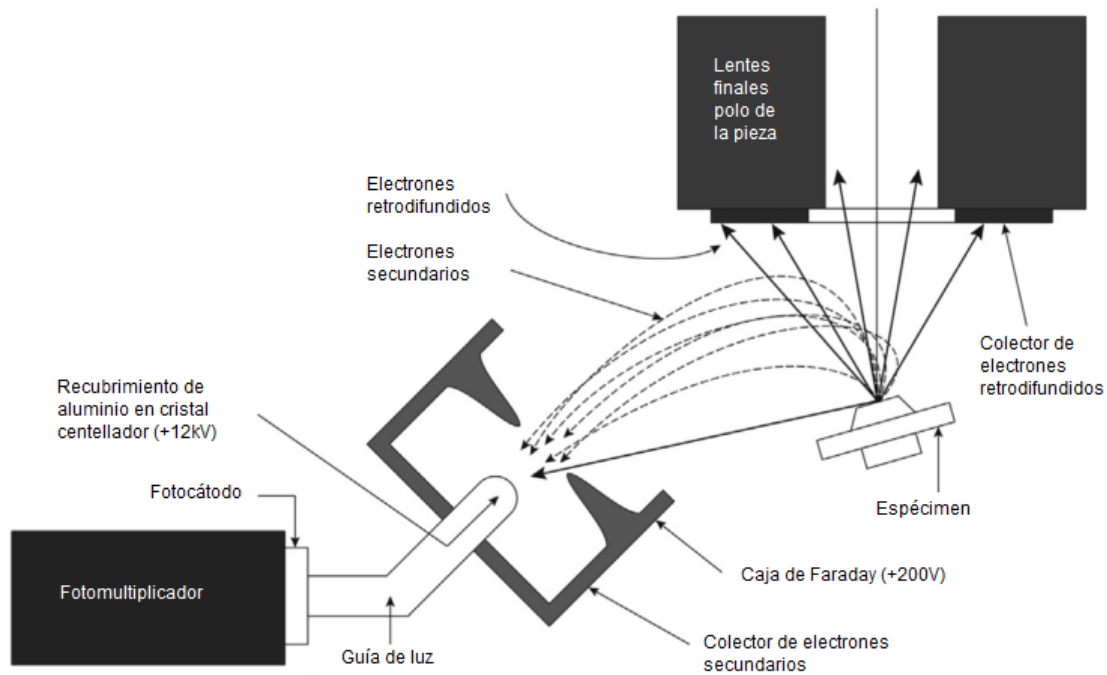


Figura 1.15: Detector de Everhart & Thornley [Adams, 2015]

### 1.9.3.1. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Una de las técnicas ampliamente empleadas en SEM es la dispersión de rayos X (SEM-EDS). Al incidir un haz de electrones sobre una muestra, parte de la respuesta de la misma se refleja en la emisión de radiación característica o radiación X, la misma que nos proporciona información sobre la composición química de la zona donde incide el haz. Cuando la radiación interactúa con la muestra, dos son los procesos desencadenados:

- Los electrones del haz son frenados al llegar a la superficie de la muestra, por lo que parte de la energía que portan es emitida como radiación electromagnética de longitud de onda muy corta (0.1 a 20 Å) en el rango correspondiente a la radiación X.
- Por otro lado, la energía de los electrones del haz incidente puede ser parcialmente transferida a los átomos de la muestra arrancando electrones de las distintas órbitas, de tal forma, que las vacancias electrónicas generadas son automáticamente llenadas por algún electrón de las órbitas superiores y la diferencia de energía es emitida como radiación X. Se tiene entonces que la energía de esta radiación X es igual a la diferencia entre las energías de los dos niveles involucrados (líneas espectrales K,L,M), y por tanto tiene un valor característico del átomo correspondiente (Ver Fig. 1.16). Existen tablas de identificación de elementos que contienen todas las líneas espectrales con sus intensidades relativas, de modo que empleando dichos patrones, el sistema puede realizar la identificación de elementos de manera automática.

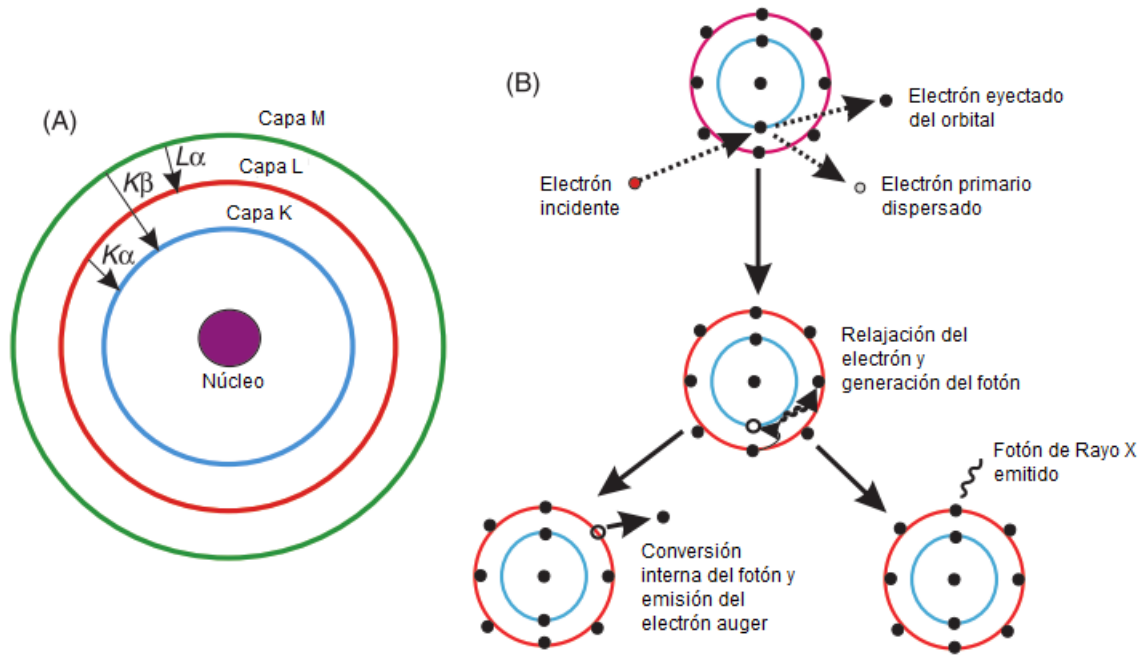


Figura 1.16: (A) transición electrónica en un átomo y (B) interacciones entre el electrón (haz de electrones) y un átomo. Generación de Rayos X [Roane, 2009]

Entre las técnicas de identificación desarrolladas se tienen:

- Espectroscopia de onda dispersiva (WDS): determina la longitud de onda de los fotones X, mediante la incidencia de radiación (bajo un ángulo conocido) sobre un cristal que posee espaciamiento interplanar ( $d$ ). Una fuerte emisión de radiación se obtendrá en las condiciones que se cumpla la ley de Bragg (máximos de interferencia), la cual se puede asociar a la longitud de onda incidente conocida, registrar y medir adecuadamente.
- espectroscopía de energía dispersiva (EDS): se determina directamente la energía de los rayos X característicos emitidos en lugar de la longitud de onda. No obstante, en vista de que existe una relación entre longitud de onda y energía de radiación: Es posible emplear cualquiera de las dos técnicas. Si bien es cierto, la WDS presenta mejor sensibilidad que la EDS, ésta suele ser más costosa, motivo por el cual, muchos de los microscopios emplean esta segunda técnica de identificación, debido a su vez, a su gran utilidad para un análisis rápido de carácter cualitativo [Roane, 2009].

## Capítulo 2

# Parte experimental

En el presente capítulo se presentan las técnicas y ensayos empleados en el orden que fueron realizados. Los ensayos preliminares tuvieron como finalidad determinar las condiciones de electrodeposición de la magnetita (pH y potencial, a  $25^{\circ}C$ ), para lo cual, un paso previo fue probar diferentes velocidades de barrido de potencial sobre el sistema, el cual se detalla en la siguiente sección. Las pruebas que se realizaron con la finalidad de evaluar las variables de temperatura y dimensiones del electrodo anódico empleado (fieltro de carbono) fueron de naturaleza electroquímica. Luego, partiendo de la hipótesis, que una previa electrodeposición de algún óxido ayudaría a que se lleve a cabo una mejor adsorción de iones  $FeOH^{+}$  sobre el fieltro de carbono (a través de enlaces hierro-oxígeno del óxido. Ver Fig. 1.3), se describen tanto los ensayos de electrodeposición de cobre (metal escogido para electrodepositar, debido a la existencia de fuente bibliográfica) y formación de su óxido; como el ensayo de electrodeposición de magnetita sobre el electrodo de trabajo anódico (fieltro de carbono) una vez que este fue pre-tratado con el óxido de cobre. El método alternativo al electroquímico, empleado para la deposición de magnetita, se basó en el uso de dimetilamino borano (DMAB) como agente reductor. Finalmente, se describe el ensayo práctico, realizado con la finalidad de evaluar el ferrimagnetismo de la magnetita electrodepositada sobre el fieltro de carbono; es decir, su capacidad de remover iones paramagnéticos. Esto último, aplicado a soluciones a base de iones de manganeso (paramagnéticos).

### 2.1. Ensayos preliminares

El electrodo de trabajo fue elaborado a partir del fieltro de carbono (6cm x 3cm). La celda electroquímica consistió de una lámina de platino puro como electrodo auxiliar cático (1cm x 1cm); fieltro de carbono como electrodo de trabajo anódico; y como referencia, el electrodo de Ag/AgCl (en solución de KCl 3,5M); los cuales se pueden apreciar en la Fig. 2.1. Los reactivos  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  y  $K(CH_3COO)$  (Merck, 99,0 % de pureza), fueron empleados para preparar soluciones de 0,01M de  $Fe^{2+}$  y 0,04M de  $K^{+}$ , respectivamente. Las soluciones (200mL, pH = 5,5) se prepararon con agua ultra pura (Tipo I, Barnstead Nanopure II, 18,2M $\Omega$ ) y fueron purgadas en la celda electroquímica (125mL) con gas nitrógeno, durante 15 minutos previos a la electrodeposición (Ver Fig 2.1).



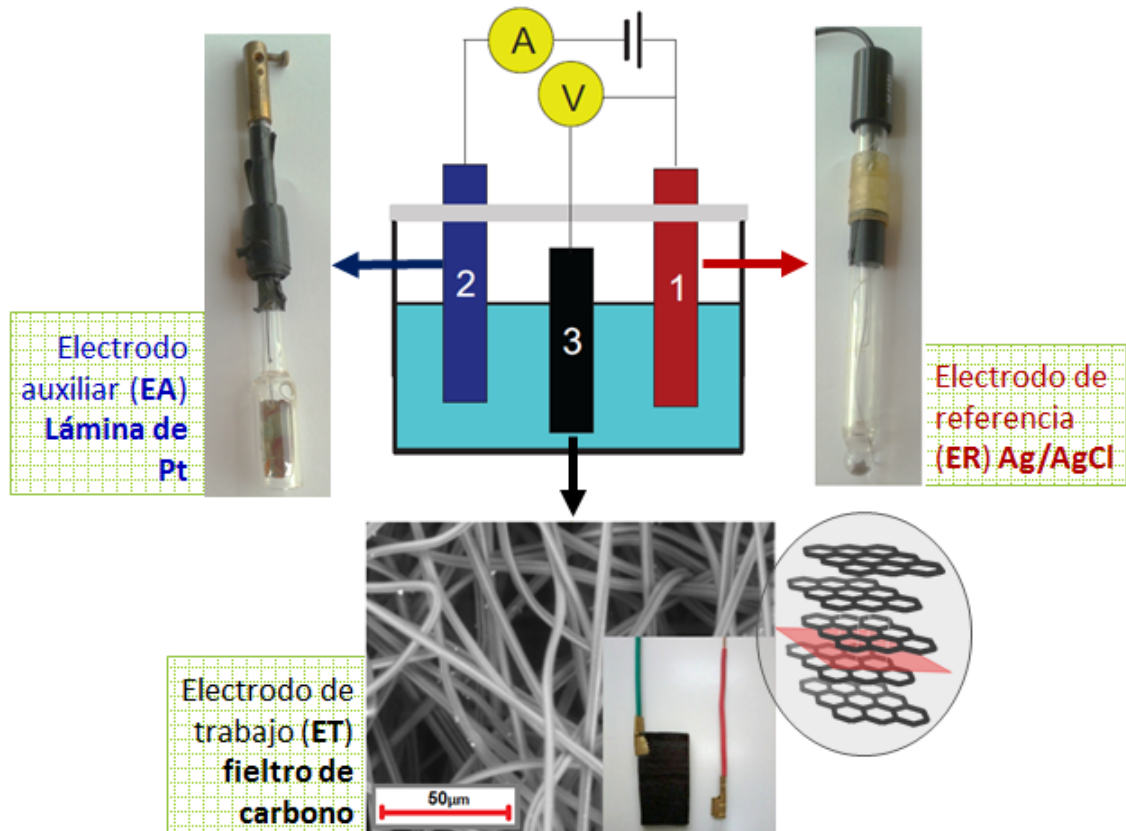


Figura 2.1: Celda electroquímica. 1: electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl; 2: electrodo auxiliar (EA) de platino; y 3: electrodo de trabajo (ET) de fieltro de carbono

Se realizaron varios ensayos voltamperométricos, hasta encontrar las condiciones de velocidad de barrido y estabilidad de celda adecuadas para la formación del óxido de hierro (II, III). Se llevaron a cabo barridos a tres diferentes velocidades; 0,1; 5 y 10mV/s, en una ventana de potencial que abarcó entre 0,5 a -1,7V como máximo. Todos estos ensayos se hicieron con previo "barrido de circuito abierto" (OCP), cuya duración fue de 10 a 15 minutos.

Los valores de pH ensayados fueron 5,5 y 6,5. Este último fue regulado con una solución de hidróxido de sodio (Merck, 99,0 % de pureza) 1M. La electrodeposición inicial se realizó a temperatura ambiente y a potencial fijo de -300mV, el mismo que se escogió en función a las pruebas de voltametría cíclica. El tiempo de aplicación del potencial fue estimado a partir de los ensayos de coulometría; y este fue de 80min. Todos los gráficos y resultados obtenidos se analizaron con el software Voltmaster 4 (Ver Fig 2.3). El equipo empleado fue un Potencióstato/Galvanostato de la marca VoltaLab modelo PG21 ubicado en el Laboratorio de Minería y Medio Ambiente de la sección de Ingeniería de Minas (PUCP) (Ver Fig 2.2).



Figura 2.2: Potenciostato/Galvanostato PG21

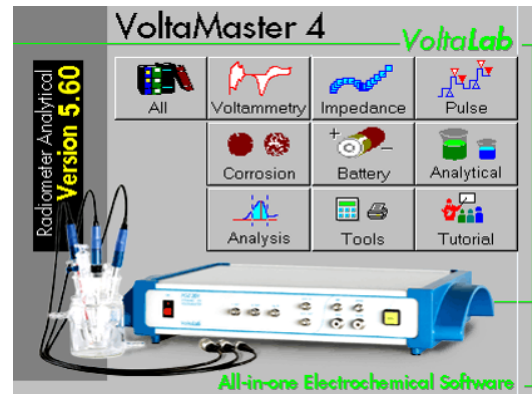


Figura 2.3: Software Voltmaster 4

La caracterización se realizó por las técnicas de DRX y SEM-EDS. El difractor empleado fue de la marca Bruker modelo Miniflex de geometría Bragg Brentano, con una radiación de Cu ( $K\alpha$  1.54060 Å) y un ángulo de variación de  $2\theta$  de  $50^\circ$  a  $70^\circ$ ; siendo el paso de  $0,02^\circ$  cubriendo un tiempo de 4 segundos por paso. Este equipo se encuentra en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Mayor de San Marcos. Mientras que el análisis SEM-EDS se llevó a cabo a los 8 días de finalizada la reacción, a condiciones de alto vacío y empleando una apertura de  $7\ \mu\text{m}$  durante 20 min. El equipo utilizado fue el SEM-EDX Quanta 650 FEG ubicado en el Laboratorio de Materiales de la sección de Ingeniería Mecánica (PUCP).

## 2.2. Electrodeposición con variación de los niveles de temperatura y dimensiones del electrodo de trabajo anódico (fieltro)

El electrodo de trabajo anódico fue elaborado a partir del fieltro de grafito ( $3\text{cm} \times 2\text{cm}$ ). Las características y reactivos utilizados en la celda fueron las mismas empleadas en los ensayos preliminares. Se trabajó a condiciones de  $\text{pH} = 6,5$ ; el cual fue regulado con una solución de hidróxido de sodio (Merck, 99,0% de pureza) 1M. Las temperaturas de electrodeposición fueron de  $90^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ , las mismas que se mantuvieron constantes durante todo el tiempo de reacción (80min). Los potenciales aplicados en cada caso fueron  $-400\text{mV}$  y  $-126\text{mV}$  respectivamente. Estos últimos se escogieron tomando como base el diagrama de pourbaix de la Figura 3.2 (a  $25^\circ\text{C}$ ) y haciendo las conversiones respectivas empleando la ecuación de nerst (Ec. 1.5) a las temperaturas de  $90^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ .

La caracterización se realizó por las técnicas DRX, SEM-EDS y espectroscopía Mössbauer de transmisión (EMT). Esta última, llevada a cabo con el Espectrómetro Mössbauer convencional de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, empleando una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rodio, cuya velocidad de desplazamiento osciló entre  $-9$  a  $9\ \text{mm/s}$ . El análisis SEM-EDS se desarrolló en alto vacío y empleando una apertura de  $7\ \mu\text{m}$  durante un tiempo de 2h con 30min.

### 2.3. Electrodeposición con variación de la condición del electrodo de trabajo anódico (fieltro): evaluación de la predeposición metálica de cobre

Electrodeposición de cobre y formación del óxido de cobre (CuO):

El electrodo de trabajo (cátodo) fue elaborado a partir del fieltro de carbono (3cm x 2cm). La celda electroquímica consistió de una lámina de Pt puro como electrodo auxiliar (ánodo) (1cm x 1cm); y como referencia, el electrodo de Ag/AgCl (en solución de KCl 3,5M). Los reactivos  $Cu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$  y  $H_2SO_4$  (Merck, 98,0% de pureza) fueron empleados para preparar una solución acuosa (150mL) de 50 g/L de  $H_2SO_4$  y 0,2g/L de  $Cu^{2+}$  en agua ultrapura (Tipo I, Barnstead Nanopure II, 18,2M $\Omega$ ).

La electrodeposición se llevó a cabo a temperatura ambiente, empleando un potencial fijo de -600mV durante 60min [Masanori, 1984]. Seguidamente, se colocó la muestra en un horno a 120°C por un período de 2h. Finalmente, ésta se almacenó en un contenedor purgado con gas  $N_2$ .

Electrodeposición de magnetita a diferentes temperaturas sobre fieltros pre-tratados con CuO:

Se realizaron electrodeposiciones de magnetita a las temperaturas de 25°C y 90°C sobre fieltros pre-tratados con CuO. Las condiciones empleadas en dichos procesos fueron exactamente las descritas en los ensayos anteriores. La caracterización se realizó por las técnicas de DRX y SEM-EDS.

### 2.4. Deposición química de $Fe_3O_4$ por reducción de iones de nitrato de Fe(III) con ayuda del agente reductor dimetilamino borano (DMAB)

Se sumergió un fieltro de carbono de dimensiones 2x2cm en una solución de 0,01M de nitrato de hierro (III) y 0,03M de dimetilamino borano (DMAB) a una temperatura de 24°C y durante un periodo de 3h 15min. La solución fue preparada con agua ultrapura (Tipo I, Barnstead Nanopure II, 18,2M $\Omega$ ), dando un valor de pH de 3,5. El fieltro fue previamente enjuagado en acetona. Finalmente, la caracterización de los óxidos depositados se llevó a cabo por DRX.

## 2.5. Evaluación del efecto de la magnetita depositada sobre la capacidad de tratamiento del electrodo (fieltro) modificado. Aplicado a soluciones a base de iones de manganeso

Para evaluar el efecto de la magnetita electrodepositada sobre el fieltro (según método propuesto en la sección 2.2; electrodeposición a  $25^{\circ}C$ ), se preparó una solución a base de iones de manganeso (II) paramagnéticos. La sal de partida fue el sulfato de manganeso ( $MnSO_4$ ). La concentración de la solución fue de 0,6ppm (Límite Máximo Permisible: 0,5ppm según la Organización Mundial de la Salud) [Senamhi, 2007]. Se sumergió la cara del fieltro (cuya muestra contenía magnetita electrodepositada) sobre parte de la solución (20mL en vaso precipitado), por un tiempo de 5min. Lo mismo se realizó con un fieltro de similares características pero que no contenía los óxidos; éste actuaría como blanco. Finalmente, las soluciones remanentes (luego del sumergimiento de los fieltros) se analizaron por ICP-OES (Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotómetro de Emisión Óptico) empleando el método 200.7 de la EPA. De esta manera, se determinó las concentraciones finales de manganeso residual; así como también se estimó de manera cualitativa la capacidad ferrimagnética de la magnetita para remover metales de carácter magnético.

## Capítulo 3

## Resultados y discusión

## 3.1. Ensayos preliminares

## 3.1.1. Ensayos voltamperométricos

El potencial asociado a la señal de oxidación del  $Fe^{2+}$  a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) pudo ser detectado mediante el empleo de ensayos voltamperométricos, llevados a cabo a una velocidad de barrido de 10mV/s, bajo condiciones de  $pH = 5,5$ . Se puede observar en la Figura 3.1, que un valor de velocidad de 0,1mV/s habría sido lo suficientemente pequeño como para lograr dar tiempo a que se desencadene la reacción reversible, no deseada para este propósito.

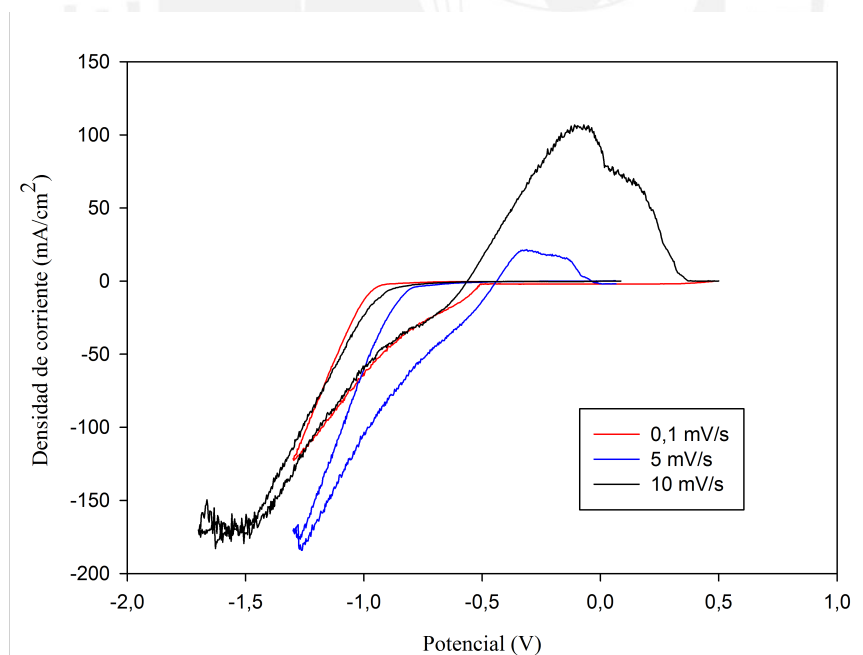


Figura 3.1: Pruebas voltamperométricas realizadas con diferentes velocidades de barrido

Para dicha detección, se elaboró un diagrama de Pourbaix para el hierro (0,01M), mediante el software HSC Chemistry 6.0 (Ver Fig. 3.2), considerando las condiciones experimentales de temperatura ambiental ( $25^{\circ}C$ ), fieltro de carbono como electrodo de trabajo anódico; lámina

de Pt como electrodo auxiliar catódico y Ag/AgCl como referencia. Observando el diagrama, fue posible relacionar los dos picos anódicos mostrados en la Figura 3.1 (velocidad de barrido de 10mV/s) con las reacciones de oxidación del Fe sólido a  $Fe^{2+}$  (Ia1), y oxidación de  $Fe^{2+}$  a goetita (Ia2) (Ver Fig. 3.3).

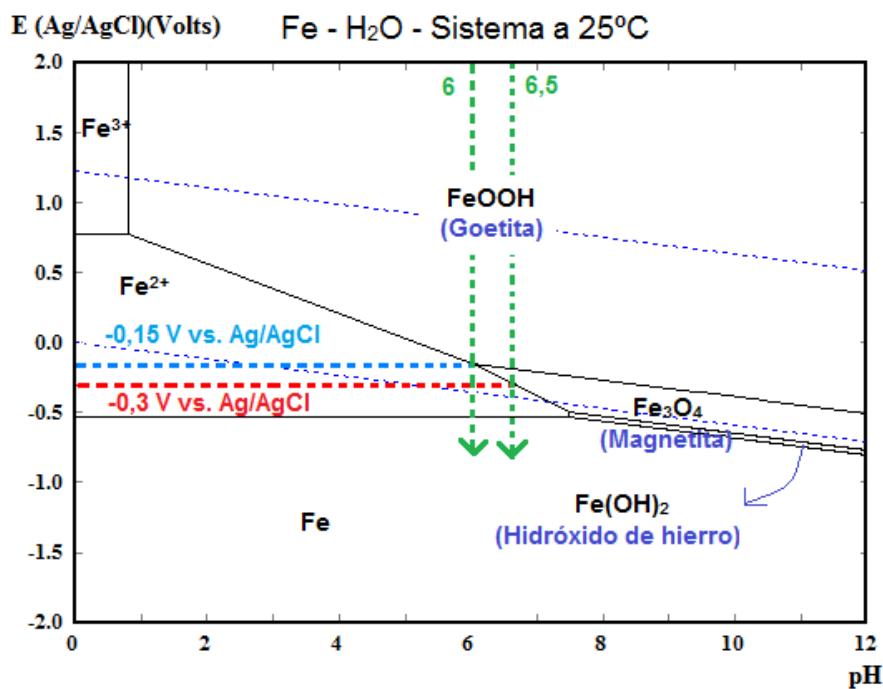
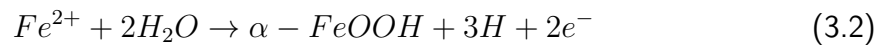


Figura 3.2: Diagrama de Pourbaix para el hierro (0,01M) a 25°C, considerando como electrodo de referencia Ag/AgCl

Fue tras realizar el mismo ensayo, pero a  $pH = 6,5$  (Ver Fig. 3.3), que se logró detectar el pico relacionado a la formación de magnetita. De hecho, dos fueron las señales detectadas. La primera (Ia1), relacionada a la oxidación del Fe a  $Fe^{2+}$ ; y la segunda (Ia2), a la formación de  $Fe_3O_4$ . Esta última atribución se hizo considerando que la pequeña intensidad de Ia2 estaría vinculada con la electrodeposición de algún tipo de óxido de baja conductividad. Asimismo, la forma poco pronunciada que posee este pico sería otra evidencia de la presencia de magnetita, cuya formación abarca un rango muy reducido de potencial a este valor de  $pH 6,5$  (Ver Fig. 3.2).

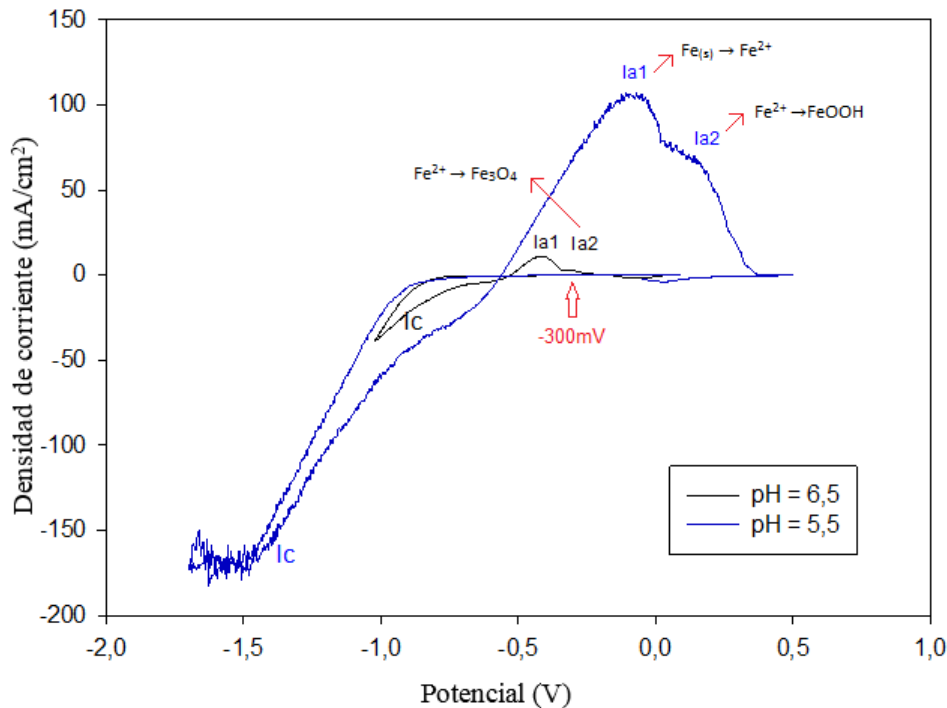


Figura 3.3: Pruebas voltamperométricas realizadas a velocidad de barrido de 10 mV/s

### 3.1.2. Ensayos coulométricos y electrodeposición de goetita

A partir del mecanismo de electrodeposición de magnetita propuesto en la Figura 1.3, compuestos hidrolizados de hierro y potasio ( $FeOH^+$  y  $KOH$ ) adsorbidos sobre el sustrato darían inicio a la formación de las capas de óxido. Para una concentración de 0,01M de  $Fe^{2+}$ , el máximo valor de concentración del metal hidrolizado se alcanzaría a un pH cercano a 8. Por otro lado, la precipitación del hidróxido de hierro  $Fe(OH)_2$ , tendría lugar a valores de pH cercanos a 7 (Ver Fig. 3.4). De esta forma, un pH de alrededor de 6,5 fue el que se eligió para llevar a cabo la electrodeposición.

Operando el sistema en modo potencióstato, se aplicó un potencial fijo de -300mV por un periodo de 30 minutos. Se obtuvo la gráfica de la Figura 3.5, en la cual se aprecia una pequeña señal de baja densidad de corriente, que inicia en  $-400\mu A$ . Esta última estaría asociada a la electrodeposición de magnetita. La corriente a partir de los  $-85,24\mu A$ , se mantuvo casi constante, probablemente, debido a la intervención conjunta de dos factores: el primero; la saturación por óxido, de la superficie activa del fieltro; de tal manera que se estaría impidiendo el paso de corriente y limitando su deposición. Y el segundo; que las dimensiones del electro anódico (fieltro) no fueron lo suficientemente pequeñas como para lograr la polarización uniforme. Así, se tendrían diferentes zonas anódicas, algunas de las cuales no lograron cubrir el potencial que favorece la formación del óxido.

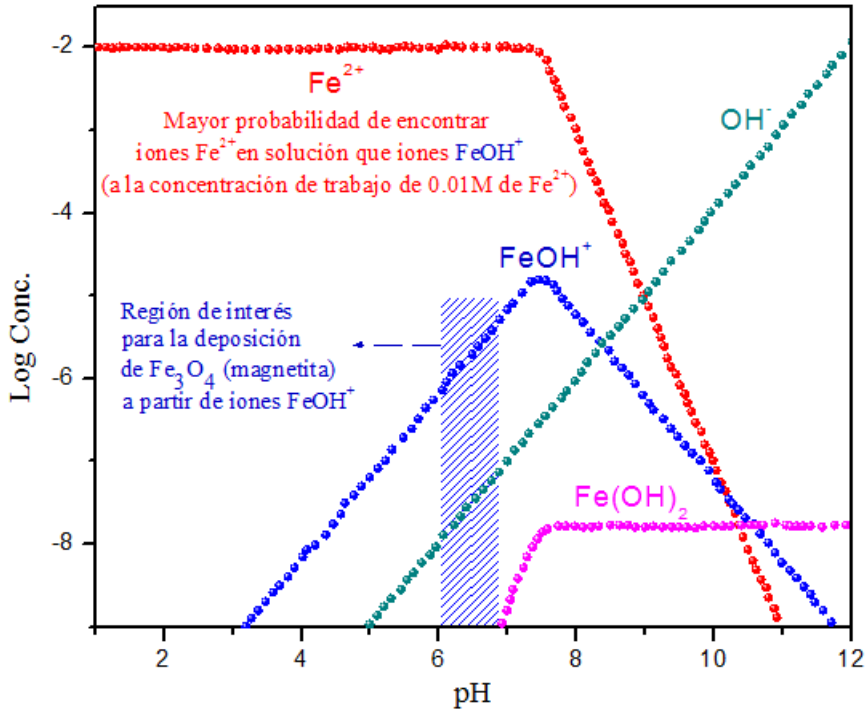


Figura 3.4: Diagrama pH vs.  $\log [Fe^{2+}]$ . Construido con el software HydroMedusa (2009), considerando una concentración de  $Fe^{2+}$  total de 0,01M. El diagrama completo puede observarse en el Anexo A (Fig. xxvii)

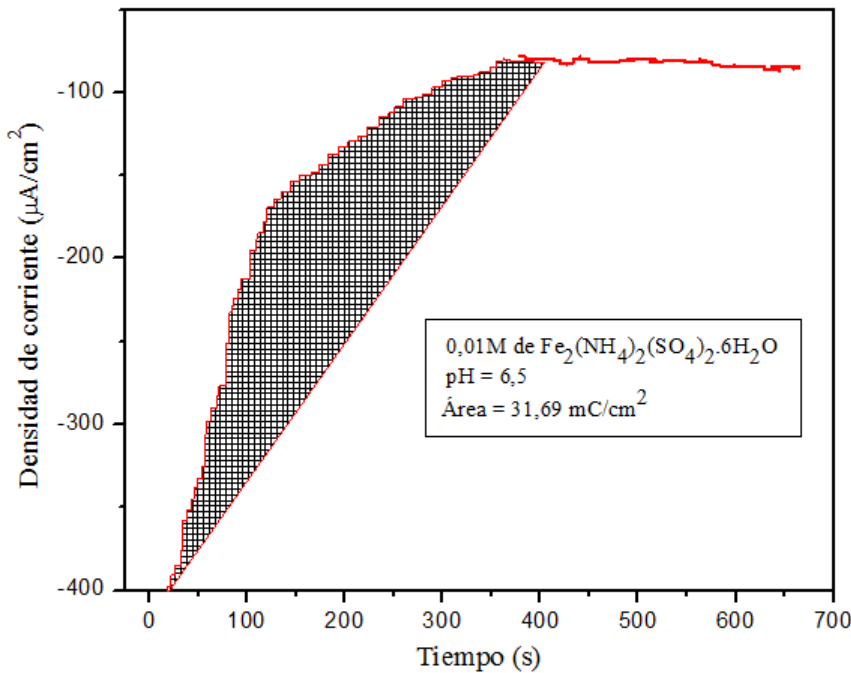


Figura 3.5: Gráfica Tiempo vs. densidad de corriente. Obtenida del ensayo coulométrico a potencial constante de -300mV respecto a Ag/AgCl (KCl 3,5M), por un periodo de 30 minutos

Para estimar el tiempo de electrodeposición de magnetita, se tomó como referencia la den-



sidad de corriente inicial obtenida de  $-400\mu A/cm^2$  y el área efectiva de deposición ( $18cm^2$ ), de tal manera que la corriente asociada al proceso sería de  $-7,2(10)^{-3}A$ . Asimismo, en vista que el objetivo era conocer la distribución de una capa de magnetita sobre el sustrato, se calculó la carga que tendría que ser transferida para cubrir la superficie del fieltro con una capa del óxido a partir del parámetro de red del mismo ( $8,39\text{Å}$ ), estructura de espinela inversa observada en la Figura 1.2. Se obtuvo un valor de  $3,2776mC$  para esta última. Finalmente, el tiempo estimado de deposición sería aproximadamente 25 minutos  $\left(\frac{3,2776(10)^{-3}C}{7,02(10)^{-3}A}\right)$ . Como regla práctica en electroquímica, se realizó la deposición por un periodo aproximado de tres veces este valor (80min).

Pasado los 80 minutos de electrodeposición (a potencial fijo de  $-300mV$ ), se retiró la muestra y se colocó en desecador a alto vacío por un periodo aproximado de 8 días; pasados los cuales, se le realizó análisis SEM-EDS y DRX. El óxido depositado presentó color anaranjado oscuro.

### 3.1.3. Caracterización

La Figura 3.6 es una fotomicrografía SEM que se realizó sobre la muestra luego de la electrodeposición. Dos áreas distintivas son las resaltadas: la primera, correspondiente a las zonas del fieltro de carbono en donde no se llegó a dar la deposición; y la segunda, representando las áreas donde hubo electrodeposición. Las composiciones elementales de cada una de estas se determinaron por SEM-EDS. El área 1 básicamente, como era de esperarse, presentó en su gran mayoría carbono (92,52%), junto con otros elementos como oxígeno (6,19%) y silicio (0,34%). La composición elemental del área 2, se obtuvo mediante la técnica de mapeo y se especifica en la Tabla 3.1.

El hecho de que no se haya llevado a cabo una electrodeposición uniforme, implica que las dimensiones del electro anódico (fieltro) no fueron lo suficientemente pequeñas como para lograr una polarización homogénea adecuada, asimismo, la morfología del fieltro también habría contribuido a esta falta de uniformidad en la deposición. Por otro lado, la microestructura del óxido electrodepositado se puede describir como tiras relativamente delgadas, adheridas superficialmente al sustrato. Al parecer, la microestructura fibrosa del carbono, no estaría contribuyendo a una deposición eficiente del óxido, por lo que un tratamiento previo del mismo (electrodeposición de óxidos de cobre) [Masliy, 2008] no sería descartado.

Algún otro tipo de óxido, diferente a la magnetita, sería el electrodepositado, debido a que esta última suele presentar una microestructura de partículas muy esféricas (en algunos casos, dependiendo del método de síntesis, de dimensión nano) comparada con sus análogas (hematita y goetita), que se caracterizan por una microestructura del tipo de placas o láminas [Cem, 2010].

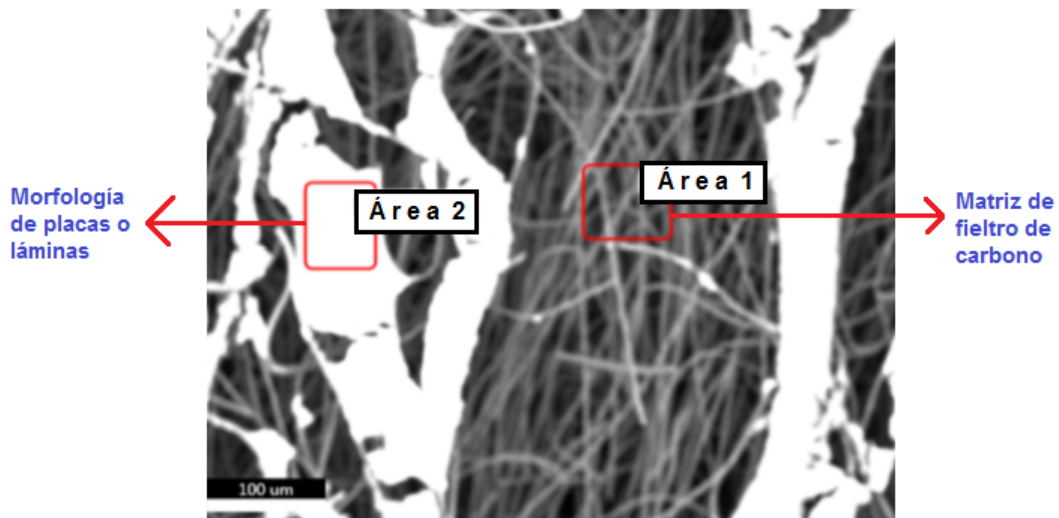


Figura 3.6: Imagen SEM del óxido de hierro electrodepositado sobre el fieltro de carbono. Vista superior con un aumento de 100μm

El área 2 fue analizada por un mapeo elemental (SEM-EDS), cuya duración fue 20 minutos. Se logró distinguir una sola fase, cuya composición y distribución elemental se muestran en la Figura 3.7 y en la Tabla 3.1.

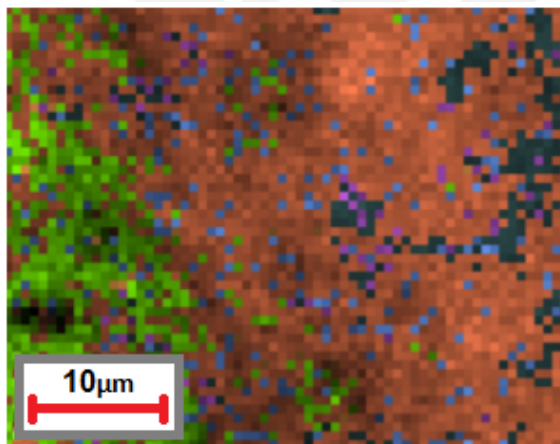


Tabla 3.1: Resultados generales del análisis SEM- EDS, muestra 1

| Elemento     | Porcentaje relativo (%) | Patrón |
|--------------|-------------------------|--------|
| Oxígeno (O)  | 16                      |        |
| Sodio (Na)   | 1                       |        |
| Azufre (S)   | 7                       |        |
| Potasio (K)  | 16                      |        |
| Hierro (Fe)  | 56                      |        |
| Cobalto (Co) | 4                       |        |

Figura 3.7: Mapeo SEM-EDS del óxido de hierro electrodepositado sobre el fieltro de carbono. Vista superior con un aumento de 10μm. Correspondiente al área 2 de la Fig. 3.6

Al observar la Tabla 3.2, uno de los primeros aspectos que llama a la atención es la presencia de cobalto, la cual, en realidad, no debería de sorprender, si se conoce que los reactivos

empleados no fueron de pureza 99,9 %. De hecho, un análisis de la solución por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) arrojó una concentración de cobalto de 0,014mg/L.

Tabla 3.2: Composición elemental de la fase detectada por SEM-EDS, muestra 1

| Elemento | Porcentaje en peso (%) | Porcentaje atómico (%) | Porcentaje de error (%) |
|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| O        | 38,83                  | 64,93                  | 7,9                     |
| Na       | 4,35                   | 5,06                   | 10,93                   |
| S        | 3,54                   | 2,96                   | 5,07                    |
| K        | 7,5                    | 5,13                   | 2,55                    |
| Fe       | 45,11                  | 21,61                  | 0,94                    |
| Co       | 0,67                   | 0,3                    | 10,33                   |

A partir de las imágenes que muestran la distribución de cada uno de los elementos presentes en esta fase (Figura 3.8), junto con los valores de composición elemental de la Tabla 3.2, y con ayuda del software HydroMedusa; fue posible calcular la cantidad de oxígeno que estaría formando algún tipo de óxido con el hierro. Empleando el software HydroMedusa, se construyó el diagrama que se muestra en la Figura 3.9. Para la elaboración de este último, se tuvieron que considerar todas las condiciones de concentraciones de los reactivos empleados en la solución de la celda. Se logró determinar gracias a este, que al pH de trabajo (6,5), los compuestos  $KSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $KCH_3COO$ , serían los adsorbidos por el fieltro anódico.

En vista de que el fieltro utilizado funcionó como electrodo anódico, es casi improbable que iones cargados positivamente (como el  $Na^+$ ) hayan logrado migrar a las cercanías de éste. Así, una primera aproximación sería considerar que el sodio fue absorbido por el substrato en forma de NaOH, consumiendo el 5,06 % del porcentaje atómico total de oxígeno (Tabla 3.2). Por otro lado, el hecho de que tanto el potasio como el azufre posean los mismos patrones de distribución (Figuras 3.8b y 3.8c respectivamente) se encuentra asociado a la formación de algún compuesto cargado negativamente que involucre a ambos metales con el oxígeno en su forma más estable. El sulfato de potasio  $KSO_4^-$  presenta una alta estabilidad termodinámica bajo las condiciones de reacción utilizadas. De esta manera, el azufre debería encontrarse como parte del compuesto  $KSO_4^-$ . Se detectó un porcentaje total de azufre de 2,96 %. Así, el 11,84 % (2,96 %  $\times$  4, por la relación S:O de 1:4) del oxígeno total detectado, se encontraría formando el ion sulfato de potasio. Por otro lado, 5,13 % de potasio fue detectado; se estima que el 2,17 % restante (5,13 %-2,96 %), que no se encuentra formando el ion  $KSO_4^-$ , sea el que forme parte del compuesto acetato de potasio  $KCH_3COO$ , también adsorbido por el fieltro, pues éste es otro de los iones de mayor estabilidad en la semicelda de reacción (bajo las condiciones de trabajo empleadas) (Fig. 3.9). De esta forma, un 4,34 % (2,17 %  $\times$  2, por la relación K:O de 1:2) más del oxígeno total sería el consumido para formar este último compuesto. Al realizar el cálculo final, a partir del 64,93 % de oxígeno total identificado en la fase (Tab. 3.2); se obtuvo que un 43,69 % de éste [64,93 % - (5,06 % + 11,84 % + 4,34 %)] sería el que quede libre para formar el óxido de hierro. Finalmente, para un porcentaje de Fe de 21,61 % (Tabla 3.2), se tendría una relación Fe/O de 0,49 ( $\sim$ 0,5), valor que nos hace llegar a una importante

conclusión: el óxido obtenido es la goetita ( $\text{FeOOH}$ ).

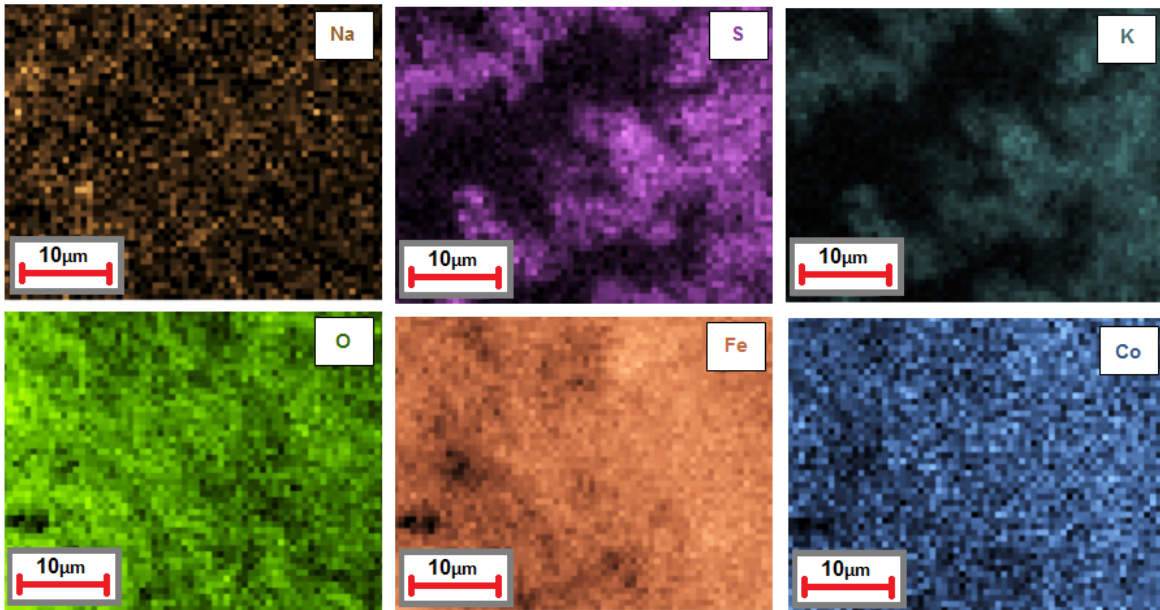


Figura 3.8: Resultados SEM-EDS, muestra 1. Distribución de elementos por técnica de mapeo

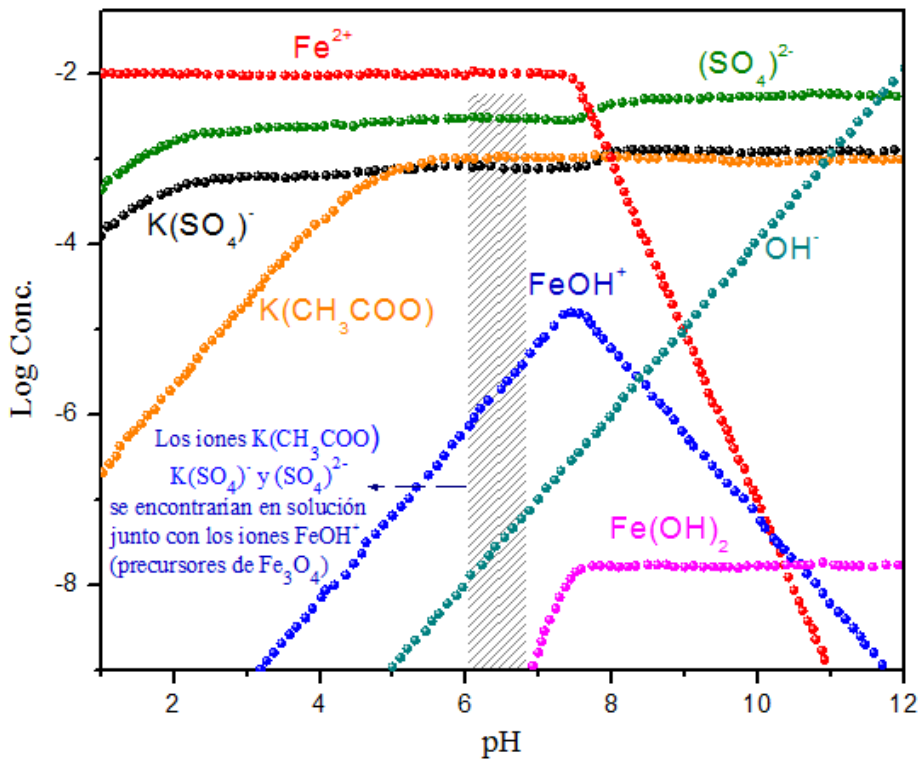


Figura 3.9: Diagrama pH vs. log de concentración, construido con HydroMedusa, considerando todos los reactivos, con sus respectivas concentraciones, de la celda electroquímica de trabajo. El diagrama completo puede observarse en el Anexo A (Fig. xxviii)

### 3.1.4. Análisis DRX

Un análisis de DRX se realizó para corroborar la formación de láminas de goetita sobre la superficie del sustrato. Comparando el difractograma obtenido (Fig. 3.10) de la muestra con la data asignada por el software del difratómetro; relacionada a los difractogramas de magnetita, hematita y goetita; no fue posible asignar el espectro a alguno de estos óxidos. Se pensó en la posibilidad de que ciertos elementos presentes en la solución hayan logrado ocupar los mismos intersticios que el Fe (III) en el arreglo estructural, dando lugar a una solución sólida via sustitución isomórfica, para lo cual, los elementos sustitucionales, deben poseer tamaño y valencia semejantes al hierro. Así, situando a este último en la tabla periódica, vemos que se encuentra entre el manganeso y el cobalto. En vista de ello, y a la existencia de evidencia de la presencia de cobalto en la solución (SEM-EDS, ICP-MS), se confirma la hipótesis de la formación de algún óxido de hierro dopado con cobalto durante la electrodeposición. De hecho, espectros de difracción de goetitas dopadas con diferentes grados de cobalto, reportados por el grupo de investigación de la Universidad de Buenos Aires (UBA), reportan como resultado de uno de sus difractogramas (94,74 % de Fe y 5,26 % de Co), dos picos, cuyos valores de  $2\theta$  ( $36,5^\circ$  y  $44^\circ$ ), coinciden con los conseguidos en el presente estudio [Bravo, 2005]. Finalmente, se corrobora que el cálculo inferido y realizado para obtener la relación Fe/O de la fase de óxido de hierro formada (sección 3.1.3), sería el correcto.

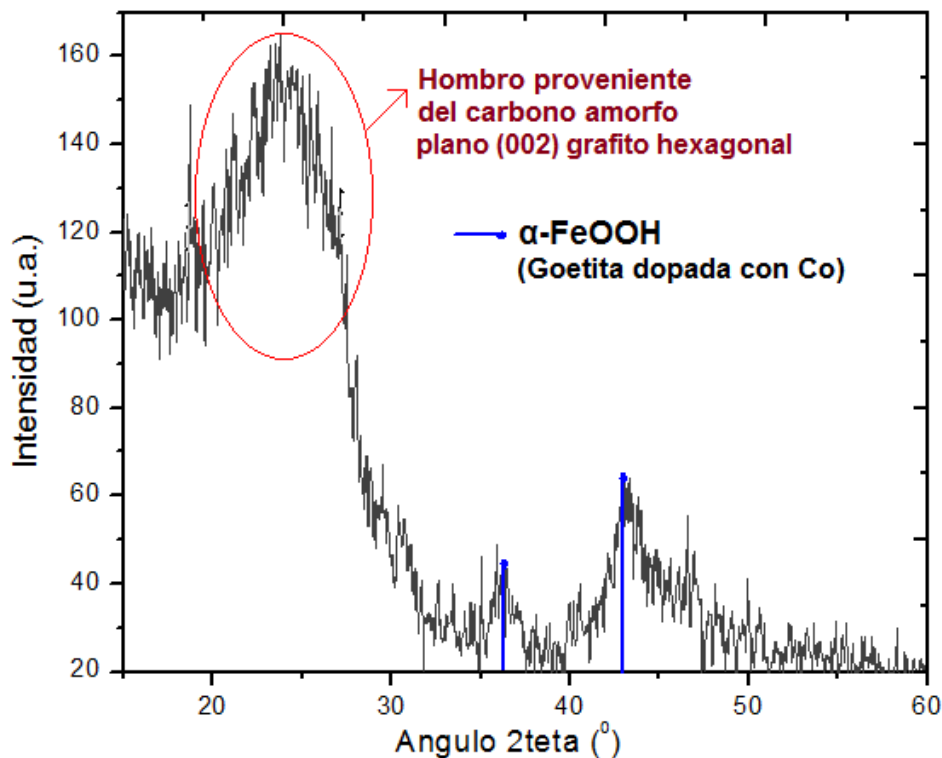
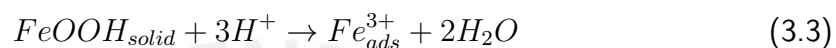


Figura 3.10: Diagrama DRX de la muestra 1

### 3.1.5. Relación entre goetita y magnetita

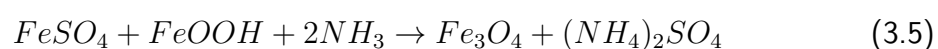
Un estudio realizado en el año 2002 por Mohapatra [Mohapatra, 2002], califica a los óxidos del tipo goetita ( $Fe^{3+}$ ) como precursores de magnetita ( $Fe^{3+}, Fe^{2+}$ ). Dicha transición, de goetita a magnetita, se vería acelerada cinética, y termodinámicamente, por un tratamiento térmico controlado a temperaturas elevadas (alrededor de los 403K). Se tiene la hipótesis, que una facilidad de conversión del  $Fe^{3+}$  (presente en la goetita) a  $Fe^{2+}$ , jugaría un rol importante en este fenómeno de transformación. De hecho, existe evidencia de que la baja densidad (sitios octaédricos vacíos) que presentan los óxidos de goetita (estructura hexagonal compacta) y lepidocrocita (estructura cúbica compacta), facilita la accesibilidad y difusión de protones  $H^+$  dentro de la red ( $FeOOH$ ); desencadenando las siguientes reacciones [Zhang, 2012] :



De esta manera, sería un medio ácido ( $pH \cong 4$ ), o una simple etapa de disolución de  $H^+$ , la que domine la liberación de iones  $Fe^{3+}$  en solución. Luego, una reacción espontánea ( $\Delta E^0 = 1,21V$ ) de reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  se llevaría a cabo. Ha sido reportado, que en la primera etapa (Ec. 3.3) del proceso de disolución de Fe inducida por protones, se formaría el complejo intermediario  $O = Fe^{3+}(OH_2)_2^+$ , que promovería el debilitamiento del enlace  $Fe^{3+} - O$ , y así, el desprendimiento de  $Fe^{3+}$  a la interfase sólido/solución. Este último fenómeno sería el que esté directamente vinculado a la transformación de goetita a magnetita.

Pese a que en la presente investigación se intentó reproducir las condiciones que favorecieran la electrodeposición de magnetita (aplicación de potencial fijo de -300mV sobre una solución de hierro de  $pH = 6,5$ ), el pH obtenido para la solución buffer de partida fue ligeramente más ácido que el requerido ( $pH \cong 5,5$ ). A pesar de que éste se reguló inicialmente con una solución de NaOH de muy baja concentración (1M) hasta obtener el pH deseado; la gran cercanía entre electrodos (1cm) y las condiciones de agitación de la solución habrían contribuido a generar un pH finalmente ácido (el cual fue medido a la mitad de la electrólisis,  $pH \cong 5$ ).

Adicionalmente, la estabilidad a temperatura ambiente de la goetita frente a la magnetita es considerablemente mayor [Castano, 1998]. El hecho de que el  $FeOOH$  sea el óxido más abundante en la naturaleza, asevera esta última afirmación. El método de síntesis hidrotérmica, sería el reportado para llevar a cabo, a partir de este óxido, la producción de magnetita:



Finalmente, se debe también tomar en cuenta, que los parámetros empleados para la electrodeposición de  $Fe_3O_4$  (potencial fijo de -300mV sobre una solución de hierro de  $pH = 6,5$ ) fueron detectados a partir de un análisis que, si bien es cierto, arrojó resultados preliminares

coherentes (voltamogramas y diagrama de Pourbaix); no abarcó todas las condiciones iniciales del sistema, como, por ejemplo, la presencia de iones sodio en la solución electrolítica. En todo caso, una electrodeposición, bajo las mismas condiciones de operación, y a temperaturas mayores a la de ambiente (50 a 90°C), podrían favorecer la deposición de magnetita sobre la de goetita.

### 3.2. Electrodeposición con variación de los niveles de temperatura y dimensiones del electrodo de trabajo anódico (fieltro)

Las siguientes imágenes representan fotomicrografías SEM del fieltro de carbono (3cm x 2cm) tratado por electrodeposición, empleando el modo galvanostato.

**Muestra 2 (M2):** electrodeposición a 90°C. El potencial aplicado fue -400mV, por un periodo de 80 minutos. Se observa una morfología de partículas y láminas, adheridas superficialmente a la matriz de fibras de carbono (fondo negro).

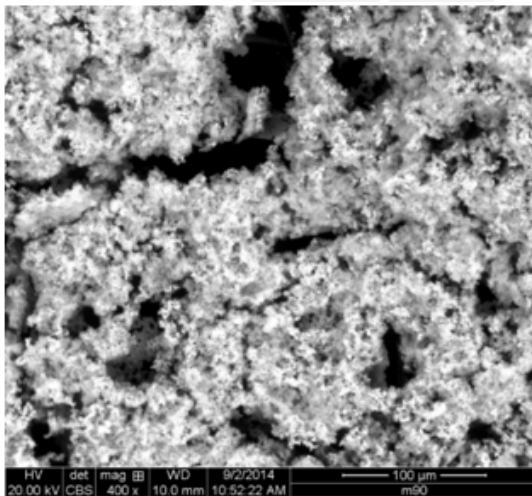


Figura 3.11: Imagen SEM, muestra 2

**Muestra 3 (M3):** electrodeposición a 50°C. El potencial aplicado fue -126mV, por un periodo de 80 minutos. Se observa una morfología de partículas adheridas a las fibras de carbono.

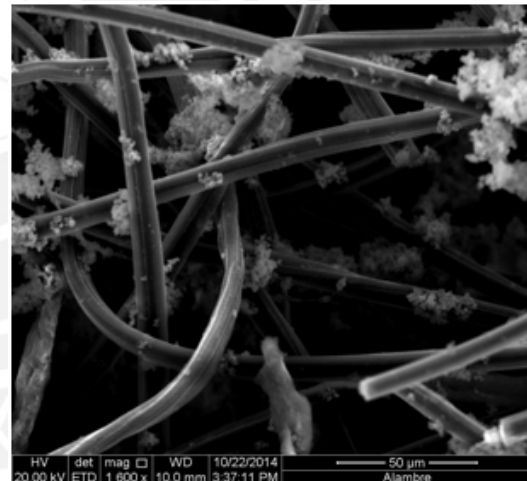
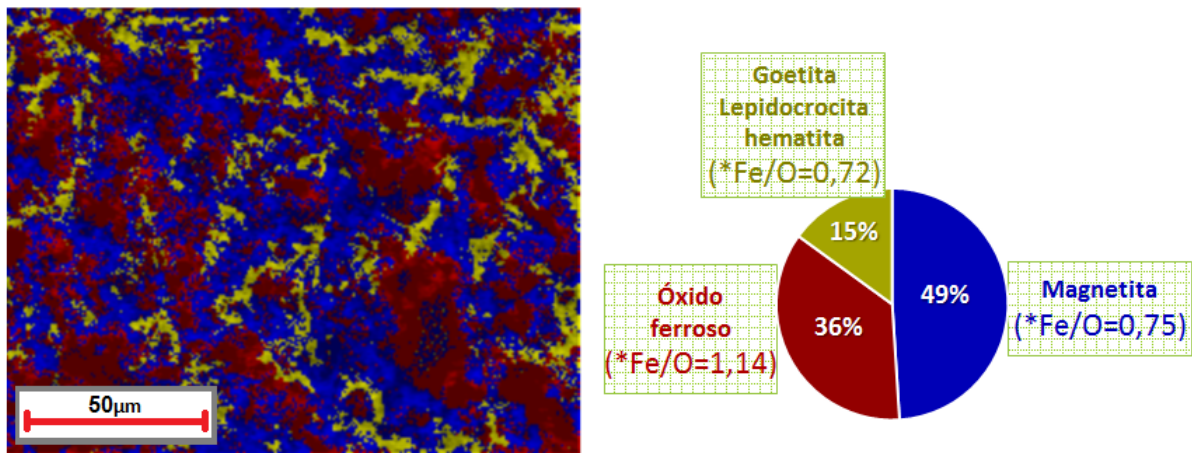


Figura 3.12: Imagen SEM, muestra 3

La fotomicrografía SEM de la muestra 2 revela una morfología de partículas esféricas y laminares para los óxidos electrodepositados. Por otro lado, en la fotomicrografía de la muestra 3 hay mayor indicio de partículas esféricas.

#### Análisis SEM-EDS para las muestras 2 y 3:

**M2:** se aprecian tres fases cuyas distribuciones son dispersas.



\*Relaciones Fe/O hacen referencia a las relaciones hierro/oxígeno detectadas por el análisis SEM para cada fase. Dos de éstas (fases de 36% y 49%) resultan ser muy similares a las relaciones teoricas (Véase en la leyenda de Tab. 3.6 las relaciones Fe/O teóricas para cada tipo de óxido de hierro). La explicación de la asociación de una tercera fase (de 15%) con goetita, lepidocrocita y hematita, se realiza más adelante con ayuda de otras técnicas (DRX y Mössbauer).

Figura 3.13: Fases y distribución de fases, muestra 2

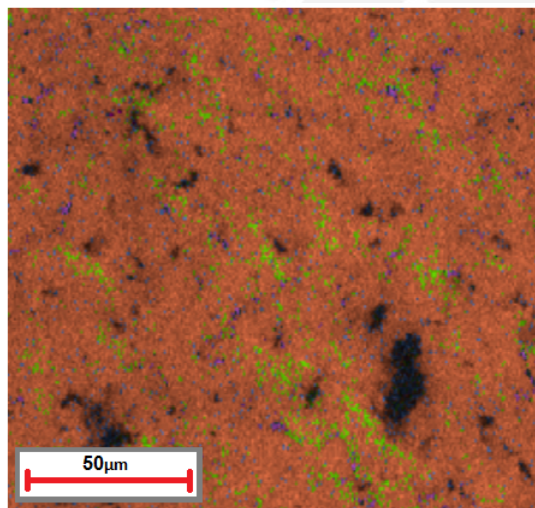


Tabla 3.3: Resultados generales del análisis SEM- EDS, muestra 2

| Elemento     | Porcentaje relativo (%) | Patrón |
|--------------|-------------------------|--------|
| Carbono (C)  | 1                       |        |
| Oxígeno (O)  | 24                      |        |
| Sodio (Na)   | 1                       |        |
| Azufre (S)   | 4                       |        |
| Potasio (K)  | 6                       |        |
| hierro (Fe)  | 61                      |        |
| Cobalto (Co) | 4                       |        |

Figura 3.14: Mapeo elemental, muestra 2

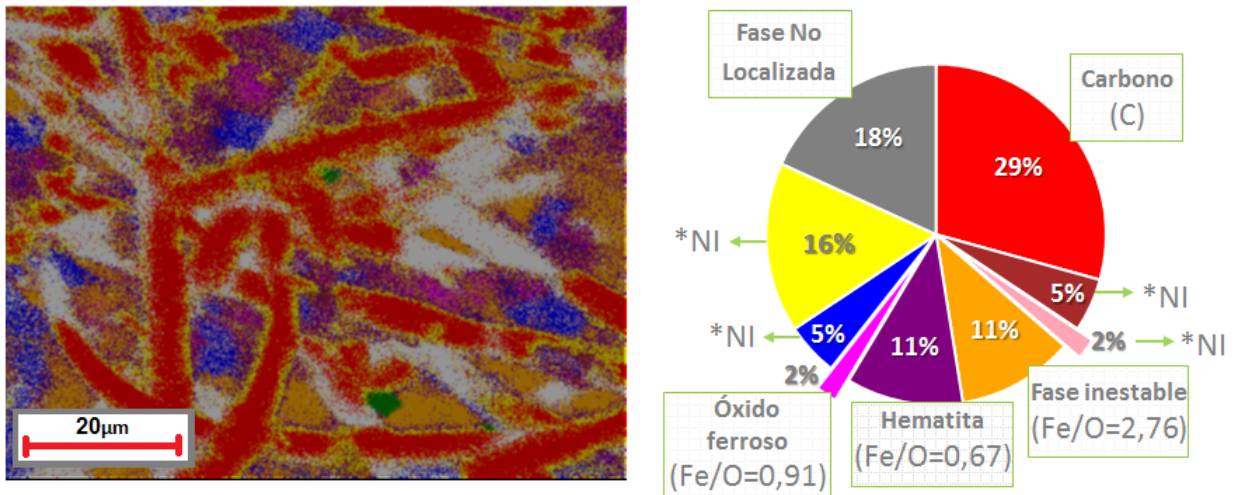
Tres son las fases detectadas por análisis SEM-EDS. Las relaciones Fe/O calculadas para cada una de éstas (1,14; 0,72 y 0,75) (Ver Tab. 3.6) darían indicio de la presencia de magnetita (relación Fe/O = 0,75). Una relación Fe/O de 1,14 podría indicar la figura del óxido ferroso (Fe/O = 1). La mínima diferencia entre estas relaciones estaría asociada a los porcentajes de error asociados a cada medición. Adicionalmente, la fase de 15% cuya relación Fe/O resultó ser 0,72 se logró vincular a la presencia de goetita ( $\alpha - FeOOH$ ), lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ) y hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ); esto último con ayuda del espectro DRX que se muestra en la Fig. 3.17. La presencia de goetita y hematita en esta última fase encuentra su explicación en que medidas termodinámicas han demostrado que ambas fases (goetita y hematita) son las únicas



estables; mientras que los demás óxidos de hierro, son considerados metaestables [Mazeina, 2008]. Por otro lado, la coexistencia de estos dos compuestos (goetita y hematita) con lepidocrocita, se debe a la factibilidad que ofrece el medio o sustrato (filtro e carbono) para que se lleve a cabo un entrecruzamiento entre sistemas (goetita a lepidocrocita). Una explicación detallada de este último hecho se realiza en la sección 3.4.

Se tendría entonces que una capa de  $Fe_3O_4$  sería la formada sobre la superficie del filtro anódico (fase de 49% de abundancia, Figura 3.13), alrededor y sobre la cual, se generarían conglomerados de  $FeO$ ,  $\alpha - FeOOH$ ,  $\gamma - FeOOH$  y  $\alpha - Fe_2O_3$ . Todo indicaría que la baja conductividad de la magnetita electrodepositada conduciría a una caída de potencial, que finalmente favorecería la formación de estos compuestos sobre la suya. Es decir, se estaría limitando la extensión de la capa magnética.

*M3*: se aprecian nueve fases, las cuales no siguen un patrón de distribución regular.



\*NI= Fases no identificadas por SEM-EDS (cuyo valor de relación  $Fe/O < 1$ ). No se lograron asociar con algún óxido de hierro conocido, debido a que las relaciones  $Fe/O$  detectadas no concuerdan con las teóricas, las cuales se aprecian en la leyenda de la Tabla 3.6.

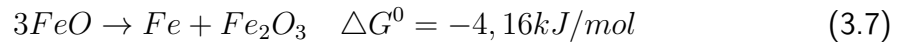
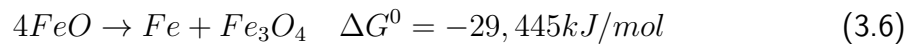
\*Sólo se logró analizar tres fases, dos de las cuales se asociaron con algún tipo de óxido de hierro, mientras la última se asoció a la presencia de alguna fase inestable ( $Fe/O > 1$ ), tal y como se explicará posteriormente.

Figura 3.15: Fases y distribución de fases, muestra 3

Para ambas muestras, los elementos detectados por mapeo elemental presentaron patrones de distribución que seguían las mismas tendencias que los detectados en M1 (Ver Fig. 3.8), motivo por el cual, la presentación de estos últimos es omitida, junto con los resultados generales de porcentaje en peso de cada elemento. Estos último, dada la poca relevancia que tendrán en la discusión posterior.

En vista de que una de las fases detectada presenta una relación  $Fe/O$  mayor a 1 (2,76), es de esperar que alguna reacción de descomposición o zona de inestabilidad estén presentes (Ver Ec. 3.7). De esta manera, con ayuda del software HSC Chemistry 6.0, se plantea la posibilidad de que; debido a las condiciones específicas de temperatura ( $50^{\circ}C$ ), potencial

aplicado (-126mV) y medio conductor (filtro húmedo); las reacciones desencadenadas serían:



Cabe mencionar, que la reacción 3.6 fue planteada debido a la evidencia que existe de la descomposición del FeO a temperaturas por debajo de 575°C (Ec.3.6) [Kowalski, 1993].

Por otro lado, al determinarse la existencia de una fase de relación Fe/O =0,62, así como otra de relación 0,91, se puede concluir (considerando los porcentajes de error asociados a cada dato) que los óxidos formados serían hematita (Fe/O = 0,66) y óxido ferroso (Fe/O = 1)

Si es que se asume que las reacciones propuestas 3.6 y 3.7 fueron llevadas a cabo, se debería obtener del análisis SEM-EDS una relación Fe/O mayor a 1, que fue justamente lo observado. Finalmente, el hecho de tener un porcentaje muy bajo de la fase asociada a FeO (fase de 2%), comparado con el obtenido para la fase determinada «inestable» (fase de 11 %) (Ver Fig. 3.15); la cual como se ha mencionado, se asociaría con reacciones de descomposición de FeO (Ec. 3.7); haría indicar que la velocidad de descomposición de FeO sería más rápida que la de su formación anódica. De esta manera, se llega a la conclusión de que un intento de electrodeposición de magnetita realizada a una condición de temperatura de 50°C, no sería conveniente.

Resultados del análisis Mössbauer de la muestra 2:

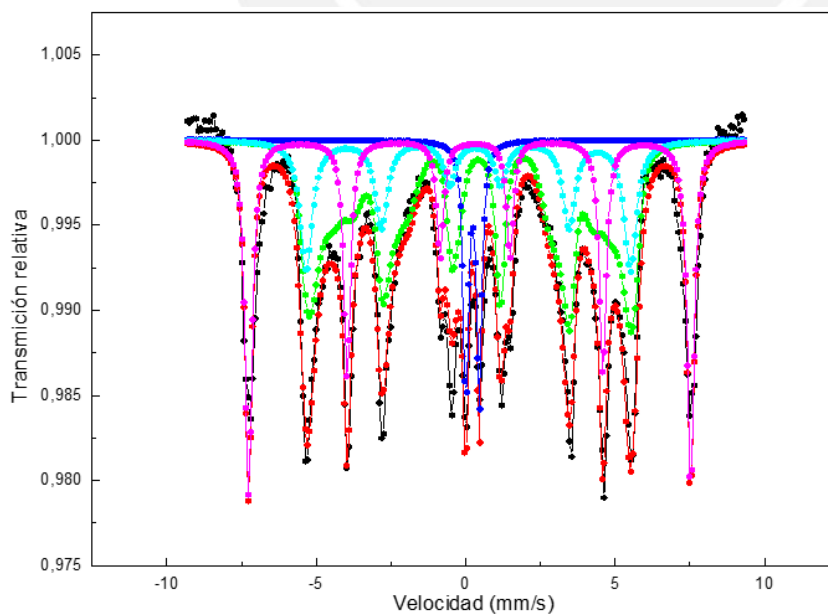


Tabla 3.4: Resultados del análisis por EMT, muestra 2

| Legenda                              | Fase          |
|--------------------------------------|---------------|
| <span style="color: green;">■</span> | Goetita       |
| <span style="color: cyan;">■</span>  | Magnetita     |
| <span style="color: blue;">■</span>  | Óxido ferroso |

Figura 3.16: Espectro Mössbauer, muestra 2

La presencia de dos sextetos (curvas rosada y celeste) evidencia la formación de magnetita (ferrimagnética). El primero de ellos (curva rosada), estaría vinculado a los sitios octaédricos de la estructura espinela inversa donde se encuentran posicionados la mitad de los iones  $Fe^{3+}$  y todos los  $Fe^{2+}$ ; mientras que el segundo (curva celeste), a los sitios tetraédricos ocupados por la otra mitad de los iones  $Fe^{3+}$ . Por otro lado, las curvas azul y verde se asocian a los sitios que ocupan los iones Fe en las estructuras de óxido ferroso y goetita respectivamente. Finalmente, cabe mencionar, que el objetivo principal de la obtención del espectro Mössbauer, más que caracterizar, fue el de corroborar el comportamiento ferrimagnético general de la muestra (mezcla de óxidos) obtenida. Por ello, para la obtención del espectro, sólo se introdujeron los parámetros hiperfinos correspondientes a las fases (previamente detectadas por DRX) de magnetita, goetita y óxido ferroso, debido a que una introducción adicional de los parámetros hiperfinos de la lepidocrocita y hematita hubieran dificultado la visualización y el tiempo de obtención (análisis) del espectro. Sumamos a esto último, el hecho de que tanto los compuestos de óxido ferroso, goetita y lepidocrocita presentan similar patrón de Mössbauer de doblete y sexteto (Ver Tab. 1.4), salvo por una pequeña variación en los parámetros hiperfinos; asimismo, la hematita presenta un patrón de Mössbauer de sexteto, al igual que la magnetita.

#### Resultados DRX de la muestra 2:

A diferencia del difractograma de la muestra 1, esta segunda muestra presenta un mayor grado de cristalinidad, dado a que se observan señales verdaderamente estrechas (picos) en lugar de “hombros” anchos correspondientes a la señal del carbono.

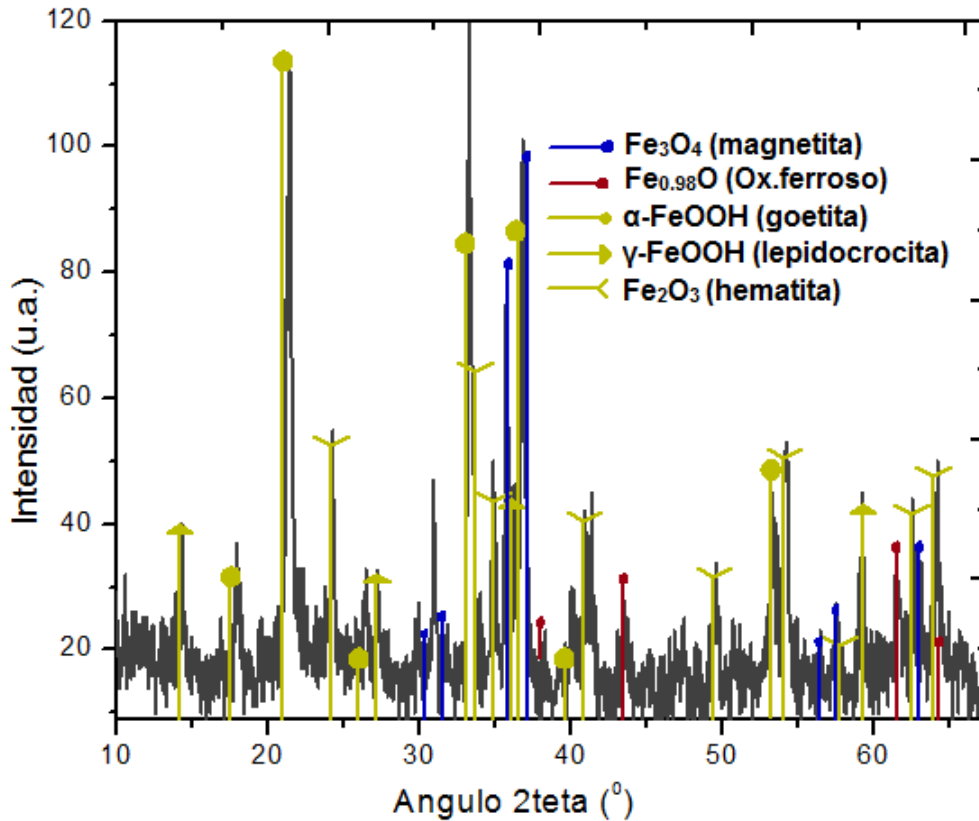


Figura 3.17: Diagrama DRX de la muestra 2

La presencia de picos cristalinos se debe a la eliminación previa (mediante aislamiento mecánico de partículas) de la fase de carbono amorfa de la muestra. Finalmente, se comprueba la metaestabilidad de la fase de óxido ferroso con la presencia de una fase  $Fe_{0,98}O$ .

### 3.3. Electrodeposición con variación de la condición del electrodo de trabajo anódico (fieltro): evaluación de la pre-deposición metálica de óxido de cobre

Las siguientes imágenes representan fotomicrográficas SEM de fieltros de carbono (3cm x 2cm) a los cuales se les realizó una pre-deposición de óxido de cobre y posterior aplicación del potencial que favorece la formación de la magnetita, a las temperaturas de  $25^{\circ}C$  y  $90^{\circ}C$ .

**Muestra 4 (M4):** electrodeposición a  $25^{\circ}C$  (-300mV). La morfología observada se asemeja a partículas y láminas adheridas homogéneamente sobre el sustrato.

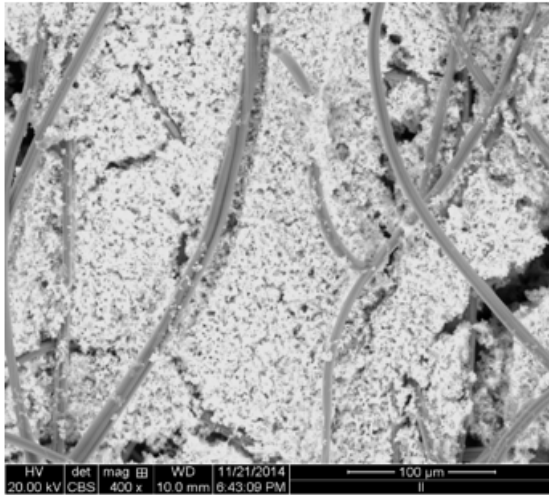


Figura 3.18: Imagen SEM, muestra 4

**Muestra 5 (M5):** electrodeposición a  $90^{\circ}C$  (-400mV). Se distingue una morfología en forma de partículas y láminas menos aglomeradas en comparación con M4.

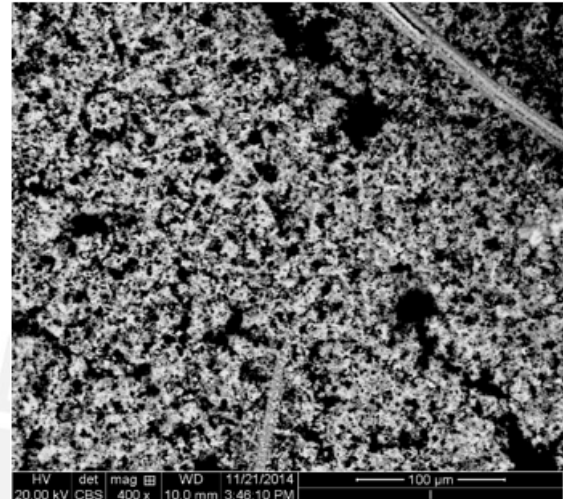
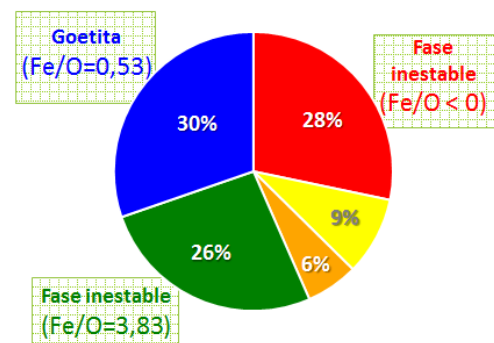
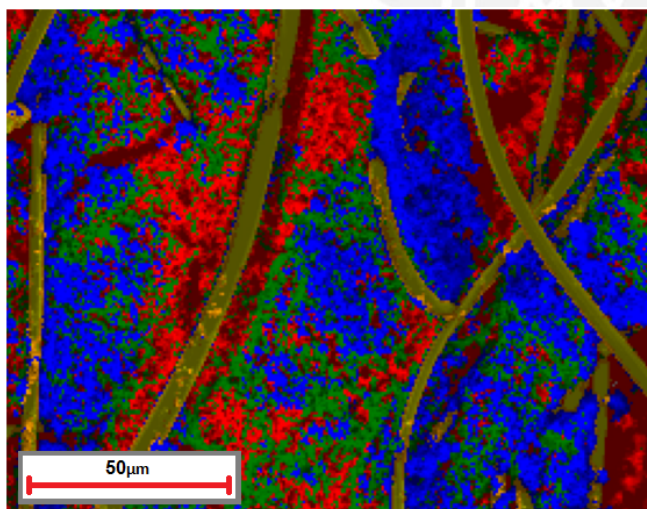


Figura 3.19: Imagen SEM, muestra 5

Resultados de los análisis SEM-EDS para las muestras 4 y 5:

Para ambas muestras, los elementos detectados por mapeo elemental presentaron patrones de distribución que seguían las mismas tendencias que los detectados en M1 (Ver Fig. 3.8), motivo por el cual, la presentación de la distribución de estos últimos es omitida, junto con los resultados generales de porcentaje en peso de cada uno.

**M4:** se distinguen tres fases mayoritarias con diferentes patrones de distribución. Una fase representada de color azul en el fondo; otra de color rojo, principalmente en los alrededores de las fibras; y finalmente una verde que se origina a partir de la roja.



\*Las relaciones Fe/O teóricas se pueden observar en la leyenda de la Tabla 3.6.

Figura 3.20: Fases y distribución de fases, muestra 4

Una primera fase mayoritaria (de 30 %) presenta una relación  $Fe/O = 0,53$ ; lo cual sería indicio de la formación de goetita ( $Fe/O = 0,5$ ). No fue posible determinar la relación  $Fe/O$  de la fase reportada (de 28 %), debido a que, al realizar los cálculos correspondientes, se obtiene un **valor negativo del porcentaje atómico de oxígeno** que estaría disponible para formar algún óxido con hierro. De hecho, este porcentaje resulta ser muy bajo (18,4 %), comparado con el detectado en la primera fase mencionada de 30 % (46,05 %) (Ver Tab. 3.6). Adicionalmente, se observa en la imagen SEM de la Figura 3.20, que esta fase de 28 % se encuentra constituyendo un área localizada alrededor de las fibras de carbono dopadas con óxido de cobre (fase en color rojo). En principio, el objetivo del dopaje era conseguir una mejor adhesión de los iones hierro de la magnetita con el sustrato. No obstante, todos los hechos indicarían que se estaría desencadenando una reacción de reducción de los iones  $Fe^{3+}$  de la goetita ( $FeOOH$ ) a hierro sólido (Ver Fig. 3.21), la cual sería catalizada por los iones  $Cu^{2+}$  y favorecida aun más por las condiciones de humedad del fieltro. Esta redox iría acompañada de la eliminación de moléculas de oxígeno provenientes del óxido, por lo que de ahí se explica la reducción del porcentaje atómico de oxígeno y el aumento del de hierro esta última fase (Ver Tab. 3.6). Todo este proceso se habría llevado a cabo progresivamente durante el periodo de 15 días en los que la muestra se encontró almacenada en medio de  $N_2$ .

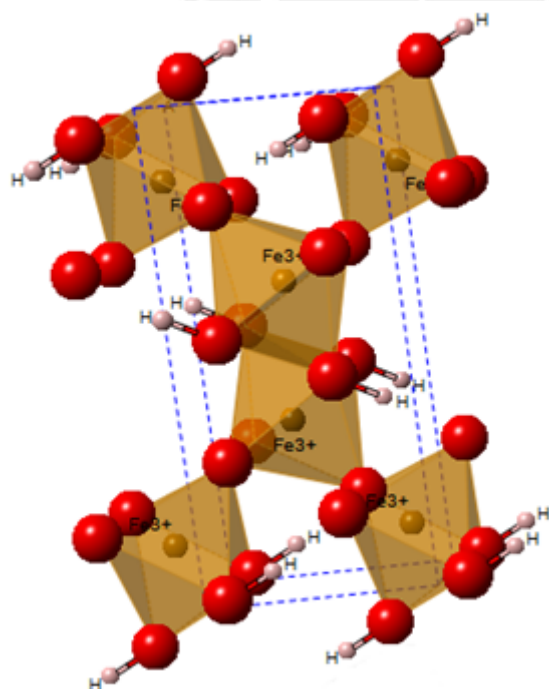


Figura 3.21: Representación de la Goetita donde se aprecian los iones  $Fe^{3+}$  (los cuales serían reducidos) y los iones  $OH^-$  (los cuales serían oxidados), según las reacciones observadas en la Tabla 3.5. Las esferas rojas representan a los átomos de oxígeno

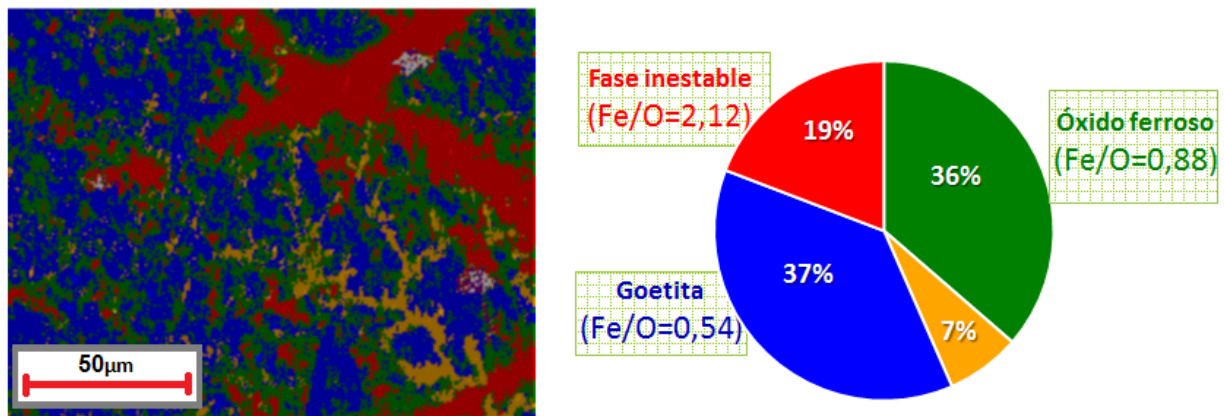
Tabla 3.5: Reacciones redox propuestas, a llevarse a cabo en la goetita

| Reacciones de Reducción                          |
|--|
| $Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe_{(s)}$            |
| $Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$             |
| $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$            |
| Reacción de oxidación                            |
| $2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$ |

Procesos de descomposición similares a los mencionados para las muestras M2 y M3 (Ec. 3.6 y Ec. 3.7) también tendrían lugar en la formación de una tercera fase de 26 % (localizada alrededor de la segunda), cuya relación Fe/O sobrepasa la unidad (3,83).

Se llega finalmente a la conclusión, de que una pre-deposición previa de óxido de cobre sobre el fieltro, conllevaría a la inestabilidad de las fases formadas, debida al favorecimiento de procesos redox.

*M5*: se distinguen tres fases mayoritarias, dos de las cuales (azul y verde) presentan un patrón de distribución uniforme sobre el área analizada.



\*Las relaciones Fe/O teóricas se pueden observar en la leyenda de la Tabla 3.6.

Figura 3.22: Fases y distribución de fases, muestra 5

Uno de los principales aspectos a resaltar producto de este análisis es la menor cantidad de elementos detectados en el fieltro. No se observan átomos de Na y S (Ver Tab. 3.6). Asimismo, los porcentajes de K reportados resultaron ser más bajos comparados a los obtenidos en muestras anteriores (Ver Tab. 3.6). Muy probablemente esto se deba a que una mayor temperatura ( $90^{\circ}\text{C}$  vs  $25^{\circ}\text{C}$  a los cuales se trabajó la muestra anterior M4) favorece la disolución de iones en el centro de la solución en vez de una absorción directa de éstos por el substrato.

Si comparamos el mapeo realizado a esta muestra (Ver Fig. 3.22) con el obtenido para la muestra M2, también trabajada a  $90^{\circ}\text{C}$ , pero sin previa deposición de Cu (Ver Fig. 3.13), se observan distribuciones similares de dos de las tres fases mayoritarias identificadas en cada caso (una de fondo y otra distribuida casi homogéneamente sobre la superficie de la primera). En principio, para que estos últimos resultados vayan acorde con los obtenidos para M2, se esperaría que la fase de fondo (de 37 %) sea magnetita; y la fase superpuesta (de 36 %) óxido ferroso. Sin embargo, las relaciones Fe/O calculadas (0,54 para la primera fase y 0,88 para la segunda) estarían vinculadas con la formación de una fase de goetita ( $\text{Fe/O} = 0,5$ ), sobre la cual se han depositado partículas de óxido ferroso metaestables ( $\text{Fe/O} = 0,98$ ), puesto que la relación Fe/O para esta última fase no concuerda exactamente con el valor esperado de 1. Nuevamente, este fenómeno tendría su origen en la presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que actuarían como catalizadores redox en medio húmedo.

Finalmente, procesos de descomposición similares a los mencionados para las muestras anteriores (Ec. 3.6 y Ec. 3.7) también tendrían lugar en la formación de una tercera fase de 19%, cuya relación Fe/O sobrepasa la unidad (2,12)

#### Resultados del análisis DRX para la muestra 5:

La Figura 3.23 muestra el difractograma de Rayos X que se obtuvo de la muestra 5. Un “hombro” muy ancho es detectado alrededor de un valor de  $2\theta$  de  $25^\circ$ . Pese a la amorficidad detectada, fue posible correlacionar los picos más prominentes con una fase.

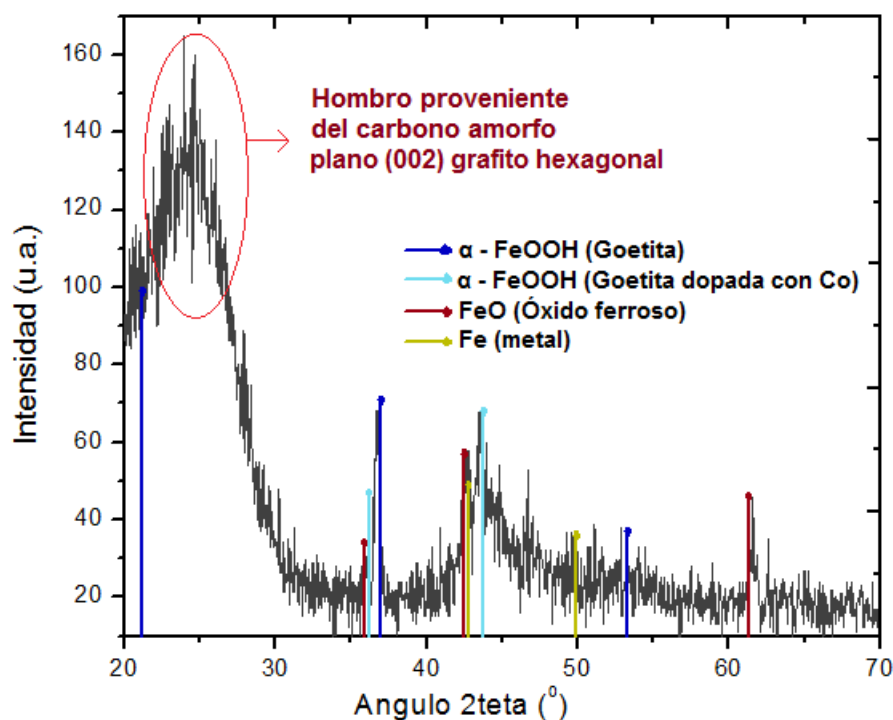


Figura 3.23: Diagrama DRX, muestra 5

Los resultados obtenidos por SEM-EDS, que aluden a la formación de las fases de goetita y óxido ferroso, se pueden contrastar por DRX. A pesar de la amorficidad del espectro generado (al no lograr aislarse la fase amorfa de carbono), fue posible detectar su coincidencia con los difractogramas reportados para la goetita y óxido ferroso, tal como se aprecia en la Figura 3.23. De este modo, se descartan los ensayos de electrodeposición de magnetita sobre el filtro pre-tratado por deposición de óxido de cobre, debido a la metaestabilidad generada bajo las condiciones de trabajo empleadas.



Finalmente, a manera de resumen, los resultados de las composiciones elementales de cada fase detectada en las muestras trabajadas se presentan a continuación.

Tabla 3.6: Resultados del análisis SEM- EDS. Composiciones elementales de cada fase hallada en las muestras de trabajo

| Elemento                        | M1                        |                                |                                  | M2                                     |  |                                       | M3                        |                           |                           | M4                        |                           |                           | M5                        |                           |                           |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                                 | Fase 1                    | Fase 2                         | Fase 3                           | Fase 1                                 | Fase 2                                 | Fase 3                                | Fase 1                    | Fase 2                    | Fase 3                    | Fase 1                    | Fase 2                    | Fase 3                    | Fase 1                    | Fase 2                    | Fase 3                    |
|                                 | (35%)<br>Peso atómico (%) | (49%)<br>Peso atómico (%)      | (15%)<br>Peso atómico (%)        | (11%) <sup>a</sup><br>Peso atómico (%) | (11%) <sup>a</sup><br>Peso atómico (%) | (2%) <sup>b</sup><br>Peso atómico (%) | (30%)<br>Peso atómico (%) | (28%)<br>Peso atómico (%) | (26%)<br>Peso atómico (%) | (37%)<br>Peso atómico (%) | (36%)<br>Peso atómico (%) | (19%)<br>Peso atómico (%) | (37%)<br>Peso atómico (%) | (36%)<br>Peso atómico (%) | (19%)<br>Peso atómico (%) |
| O                               | 64,93                     | 54,51                          | 56,11                            | 14,4                                   | 19,96                                  | 24,71                                 | 46,05                     | 18,4                      | 35,66                     | 57,36                     | 48,31                     | 29,11                     | 57,36                     | 48,31                     | 29,11                     |
| Na                              | 5,06                      | 1,94                           | 0,62                             | 0,92                                   | 1,18                                   | 1,53                                  | 6,57                      | 1,54                      | 4,44                      | ND                        | ND                        | ND                        | ND                        | ND                        | ND                        |
| S                               | 2,96                      | 1,08                           | 0,83                             | 0,76                                   | 0,53                                   | 4,05                                  | 2,36                      | 2,62                      | 3,93                      | ND                        | ND                        | ND                        | ND                        | ND                        | ND                        |
| K                               | 5,13                      | 1,56                           | 3,48                             | 2,05                                   | 1,45                                   | 4,75                                  | 4,39                      | 7,8                       | 8,85                      | 1,38                      | 1,55                      | 1,3                       | 1,38                      | 1,55                      | 1,3                       |
| Fe                              | 21,61                     | 35,55                          | 31,1                             | 21,75                                  | 9,2                                    | 5,1                                   | 13,88                     | 40                        | 21,69                     | 29,53                     | 39,67                     | 56,1                      | 29,53                     | 39,67                     | 56,1                      |
| Co                              | 0,3                       | 0,58                           | 0,51                             | ND*                                    | ND                                     | ND                                    | 0,28                      | 0,56                      | 0,31                      | 0,4                       | 0,59                      | 1,07                      | 0,4                       | 0,59                      | 1,07                      |
| Relación Fe/O del óxido formado | 0,49                      | 0,75                           | 0,72                             | 2,76                                   | 0,62                                   | 0,91                                  | 0,53                      | ND                        | 3,83                      | 0,54                      | 0,88                      | 2,12                      | 0,54                      | 0,88                      | 2,12                      |
| Fase                            | $\alpha$ -<br>FeOOH       | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | $\alpha$ -<br>FeOOH <sup>c</sup> | -                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | FeO                                   | $\alpha$ -<br>FeOOH       | -                         | -                         | $\alpha$ -<br>FeOOH       | -                         | -                         | $\alpha$ -<br>FeOOH       | -                         | FeO                       |

\*ND= No determinado

<sup>a</sup>representación color anaranjado (Ver Fig 3.15 )

<sup>b</sup>representación color morado (Ver Fig 3.15)

<sup>c</sup>determinada por pruebas DRX y Mössbauer

Relaciones teóricas Fe/O: FeO (1,00); Fe<sub>0,98</sub>O (0,98); FeOOH (0,50); Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(0,75); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,66)

### 3.4. Deposición química de $Fe_3O_4$ por reducción de iones de nitrato de Fe(III) con ayuda del agente reductor dimetilamino borano (DMAB)

A continuación se muestra el espectro DRX de los óxidos de hierro formados tras el tratamiento de deposición química asistida por el agente reductor dimetilaminoborano (DMAB).

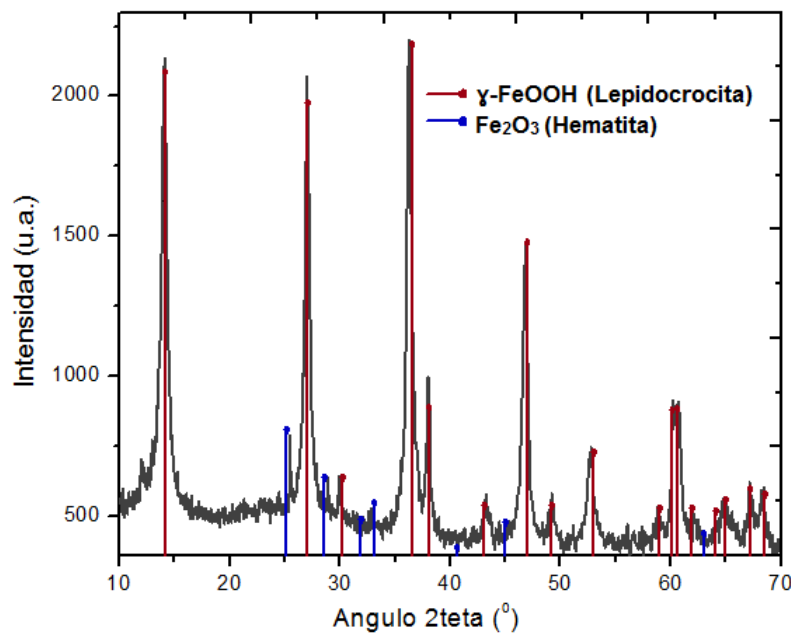


Figura 3.24: DRX de óxidos de hierro formados tras el tratamiento con agente reductor DMAB

Según el difractograma de la Figura 3.24, se observa la formación de hematita ( $Fe_2O_3$ ) principalmente en su forma hidratada ( $Fe_2O_3 - H_2O$  o  $FeOOH$ ), es decir como lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ); pese a que estudios precedentes [Izaki, 2004] demuestran que, bajo las mismas condiciones de operación, pero empleando un sustrato de carbono vítreo (Ver Fig. 1.1) en vez de fieltro de carbono, la fase mayoritaria resultaría ser magnetita.

Tal como se mencionó en la sección 3.1, existe evidencia [Mohapatra, 2002] que califica a los óxidos del tipo goetita ( $\alpha - FeOOH$ ) como precursores de magnetita ( $Fe_3O_4$ ). No obstante, la formación de una fase polimórfica de la goetita (lepidocrocita), en vez de la de ésta misma, resulta poco coherente si no considerásemos la variación de los valores de la energía libre de Gibbs con el tamaño de partículas de óxido formadas.

Estudios termodinámicos muestran que las fases de grano grueso como hematita y goetita son las únicas fases estables (dependiendo de la actividad del agua) del sistema  $Fe_2O_3 - H_2O$ ; mientras que el resto de ellas como la lepidocrocita ( $\gamma - FeOOH$ ), akaganeita ( $\beta - FeOOH$ ), maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) y ferrihidrita ( $\sim Fe(OH)_3$ ) son metaestables. Esto debido a que estas últimas tienden a formar partículas de grano fino. En el caso de la lepidocrocita (óxido formado), esta tendencia se debe en parte, a la debilidad de los enlaces puentes de hidrógeno

que unen las capas de óxido que se van cristalizando, comparada con la fuerza de los enlaces primarios de hidrógeno (O-H) que se encuentran en la goetita (Ver Fig. 3.25).

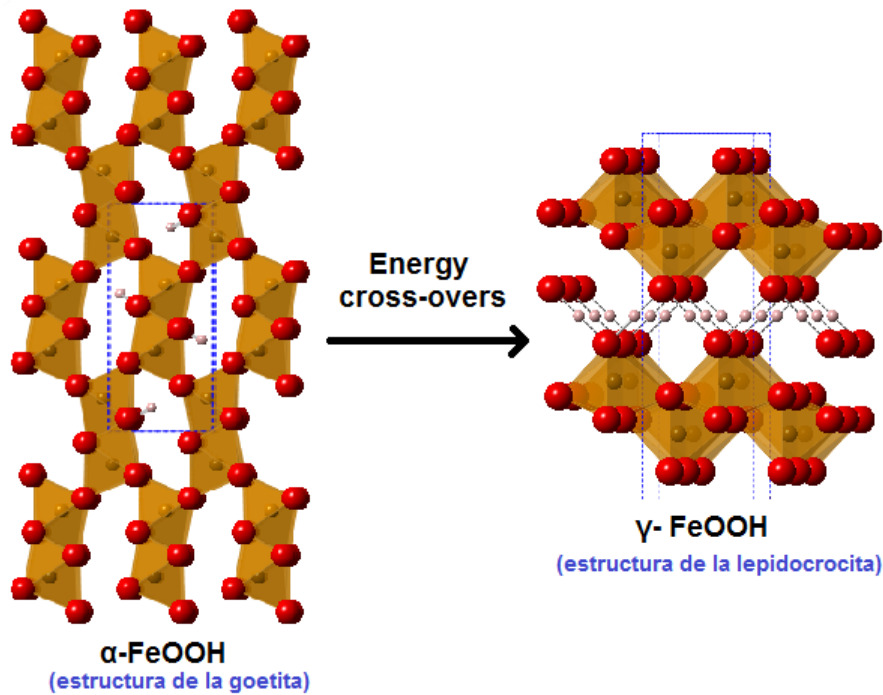


Figura 3.25: Capas octaédricas en las estructuras de la goetita y lepidocrocita. Los átomos de hidrógeno se muestran con pequeños círculos rosas; mientras que los de oxígeno son representados por las esferas rojas

La importancia relevante del tamaño de partícula sobre la fase final de óxido generado se explica a través del proceso de nucleación: en principio, los volúmenes de los núcleos se van formando espontáneamente debido a las condiciones de operación, es decir, que la Energía libre de Gibbs asociada a la formación de dichos volúmenes sería menor a cero ( $\Delta G_v < 0$ ). No obstante, lo que no presenta una formación espontánea, es la superficie que los contiene (Energía libre de Gibbs asociada a la formación de la capa superficial de los núcleos es mayor a cero;  $\Delta G_s > 0$ ). De manera que los núcleos sólidos formados pueden diluirse si no poseen una tensión superficial que contenga dicho volumen. Decimos entonces que la energía libre de Gibbs total para la formación de los núcleos depende de las contribuciones de la variación de energía libre asociada a la formación de la superficie del núcleo y de la variación de la misma, asociada a la formación de la fase sólida (volumétrica) [Oberli, 2014].

Pese a que la formación de la superficie de los núcleos no es espontánea, esta se logra debido a la contribución de la formación espontánea de los volúmenes, de los cuales se va desprendiendo calor durante su crecimiento. Es este calor finalmente quien impulsa la formación y crecimiento de superficies nucleares. Vemos en la Figura 3.26 cómo es que la contribución de ambos valores de energía contribuyen a la  $\Delta G_{total}$ .

$$\Delta G_{total} = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (3.8)$$

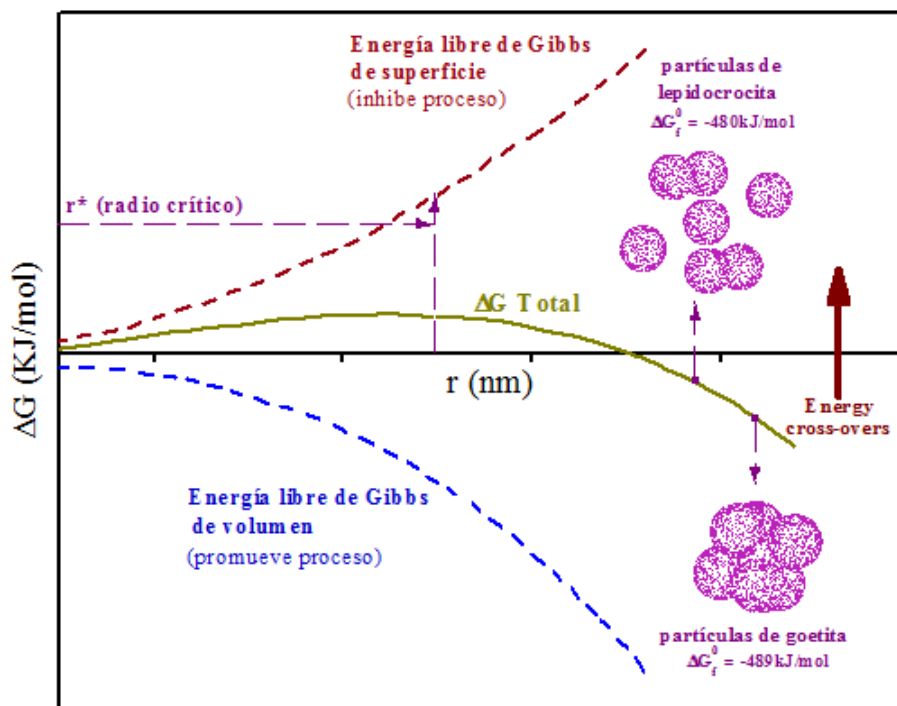


Figura 3.26: Cambio de energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo de partícula

De la Figura 3.26 se observa que conforme el radio del núcleo aumenta, la energía del sistema inicialmente aumenta. Sin embargo, una vez alcanzado un radio crítico ( $r^*$ ), esta energía libre disminuye [Majzlan, 2007], tornándose espontáneo el crecimiento de las partículas de óxidos. Es por esta razón que se suele favorecer la formación de goetita (que tiende a formar partículas de grano grueso de mayor  $r^*$ ) sobre la de lepidocrocita (que tiende a formar partículas de grano fino) [Rahimi, 2014].

Es así que un bajo valor de entalpía de superficie ( $\Delta H$ , directamente proporcional a  $\Delta G$ ) de la lepidocrocita, comparado con el de la goetita, es reportado ( $\Delta H$  lepidocrocita =  $0,40 \pm 0,16 J/m^2$ ;  $\Delta H$  goetita =  $0,60 \pm 0,10 J/m^2$ ) para superficies de partículas hidratadas [Majzlan, 2007]. Pese a ello, el mismo estudio revela que esta diferencia en variaciones de entalpía (o energía libre de Gibbs) entre la goetita, lepidocrocita (y adicionalmente sus demás polimorfos) es considerada lo suficientemente grande como para generar un cruce energético (*energy cross-overs*) entre sistemas, de modo que se pueda obtener uno u otro, así como una mezcla de los mismos. Así, para efectos del presente estudio, solo se obtuvo la fase de lepidocrocita. Al parecer, el empleo del fieltro de carbono como soporte, tendría un rol importante sobre estos fenómenos de nucleación de las partículas de óxido.

### 3.5. Evaluación del efecto de la magnetita depositada sobre la capacidad de tratamiento del electrodo (fieltro) modificado. Aplicado a soluciones a base de iones de manganeso

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras analizar por ICP-OES (Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrofotómetro de Emisión Óptico) las tres muestras descritas en la sección 2.5.

Tabla 3.7: Resultados del análisis ICP-OES

| Descripción de la muestra   | Código | pH  | Concentración de Mn (mg/L) |
|---|--------|-----|----------------------------|
| Solución de partida de Mn (~0,6ppm)   | 01     | 5,0 | 0,5923                     |
| Solución de Mn tratada con el fieltro modificado con partículas de óxidos (Ver Fig. 3.13) | 02     | 6,0 | 0,1850                     |
| Solución de Mn tratada con el fieltro sin modificar                                       | 03     | 5,0 | 0,5589                     |

Analizando los resultados de la Tabla 3.7, se logra determinar el efecto de la magnetita electrodepositada sobre el fieltro tratado (según método propuesto en la sección 2.2; electrodeposición a 25°C). Considerando que el fieltro por sí solo adsorbe un equivalente de concentración de manganeso de 0,0334 ppm (0,5923 - 0,5589) mg/L; luego, la concentración efectiva de Mn en la solución final (considerando sólo el efecto de adsorción por parte de las partículas de óxido) sería 0,2184 ppm (0,1850 + 0,0334) mg/L. De esta manera, se obtiene un porcentaje de remoción de iones de manganeso de 63,13 %  $\left(\frac{0,5923-0,2184}{0,5923} \times 100\%\right)$ . Se comprueba entonces la eficiencia del tratamiento del fieltro con partículas magnéticas (magnetita) en la remoción de iones paramagnéticos presentes en solución.

## Conclusiones

- Láminas de goetita dopadas con cobalto fueron electrodepositadas anódicamente a temperatura ambiente. La deposición se llevó a cabo de manera heterogénea, sobre un sustrato de fieltro de carbono (empleado como electrodo de trabajo anódico) de dimensiones  $6 \times 3$  cm. Como electrodo auxiliar catódico, se empleó una lámina de platino; y como referencia, un electrodo de Ag/AgCl. Pese a que se intentó llevar a cabo la reacción bajo las condiciones detectadas favorables para la formación de magnetita (aplicación de un potencial fijo de  $-300\text{mV}$  sobre una solución de hierro de  $\text{pH}=6,5$ ), ésta no se obtuvo.
- Se corroboró que los factores como temperatura, condiciones de pH, potencial aplicado y empleo de agente reductor, influyen de manera significativa en el resultado final de la deposición de magnetita. Tal es el caso, que ligeras variaciones de éstos pueden determinar el tipo de óxido a formarse: magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goetita ( $\alpha - \text{FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma - \text{FeOOH}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ).
- Con relación a la influencia de los niveles de temperatura sobre la electrodeposición de magnetita, se demostró que una temperatura del sistema de  $90^\circ\text{C}$  favorecería principalmente su formación. Siendo las condiciones de operación: empleo de fieltro de carbono ( $3 \times 2$  cm) como electrodo de trabajo anódico, lámina de platino ( $1\text{cm}^2$ ) como electrodo auxiliar catódico, sistema Ag/AgCl como referencia, potencial de  $-400\text{mV}$  (aplicado por un tiempo 80 min sobre el fieltro), purga de solución con  $\text{N}_2$ , y agitación moderada. Las fases formadas tras dicha electrólisis lograron ser detectadas mediante las técnicas de caracterización SEM-EDS, DRX y Mössbauer. Estas fueron magnetita (49 % de abundancia), óxido ferroso (36 %) y goetita/lepidocrocita/hematita (15 %).
- Llevando a cabo la electrodeposición de magnetita a una temperatura menor a  $90^\circ\text{C}$  ( $50^\circ\text{C}$ ), y bajo las mismas condiciones anteriormente reportadas (salvo una variación en el potencial aplicado =  $-126\text{mV}$ ); dos fases de óxidos fueron distinguidas. Una de ellas presentó una relación Fe/O de 0,62; mientras que la otra, una de 0,99; las mismas que fueron calculadas por la técnica de mapeo elemental (SEM-EDS). Se llegó entonces a la conclusión (considerando los porcentajes de error asociados a cada dato de composición elemental), que los óxidos formados serían hematita (Fe/O= 0,66) y óxido ferroso (Fe/O= 1). Pese a ello, la co-existencia de otras cinco fases (no identificadas) distribuidas heterogéneamente sobre la superficie del fieltro, descarta que una condición de temperatura de  $50^\circ\text{C}$  sea adecuada para obtener magnetita. De hecho, una de las fases detectada (11 %) es asociada a una región inestable, en donde el óxido ferroso se descompone a Fe sólido y hematita.
- Una variación en las condiciones iniciales del fieltro de carbono influiría de manera determinante en el resultado final obtenido para la electrodeposición de magnetita ( $25^\circ\text{C}$ ). De esta manera, al depositar previamente óxido de cobre sobre el fieltro, y posteriormente llevar a cabo la formación de magnetita sobre el mismo (electrólisis), tres fases mayoritarias con diferentes patrones de distribución fueron detectadas. Una primera fase (30 %) presentó una relación Fe/O= 0,53; lo cual se asoció con la formación de goetita (Fe/O

= 0,5). No obstante, las otras dos fases no lograron ser identificadas o relacionadas con la presencia de algún tipo de óxido de hierro conocido.

- Tras intentar la deposición de magnetita sobre el fieltro de carbono pre-tratado con óxido de cobre (a una temperatura del sistema de  $90^{\circ}\text{C}$ ), se generaron tres fases (al igual que en el ensayo realizado sobre el fieltro sin pre-tratamiento; no obstante, se encontró diferencia en cuanto al tipo de óxidos formados. Se determinó una fase de “fondo” de goetita (37 % de abundancia relativa), sobre la cual se habrían depositaron partículas de óxido ferroso metaestable (2da fase, de 36 % de abundancia). Finalmente, una tercera fase con relación Fe/O mayor a 1 (2,12), estaría vinculada a una reacción redox de descomposición de los óxidos presentes en ella. Estos últimos no se lograron identificar.
- No se logró una deposición química de magnetita por reducción de iones de nitrato  $\text{Fe}^{3+}$  asistida por agente reductor dimetilamino borano (DMAB). En vez de ella, una fase mayoritaria de lepidocrocita fue obtenida, junto con pequeñas trazas de akaganeita y hematita. Al parecer, el empleo del fieltro de carbono como soporte, tendría un rol importante sobre fenómenos de nucleación de las partículas de óxido.
- Se comprobó la eficiencia del tratamiento del fieltro con partículas magnéticas (magnetita) en la remoción de iones paramagnéticos presentes en solución. Un porcentaje de remoción de iones indicadores de  $\text{Mn}^{2+}$  mayor al 50 % fue obtenido (63,13 %).
- Existe una relación muy estrecha entre la magnetita y la goetita. En vista de que en la mayoría de los ensayos realizados se obtuvo goetita; y, de la evidencia bibliográfica; se concluye que la goetita sería un óxido precursor de la magnetita, así como también lo sería su polimorfo lepidocrocita (bajo ciertas condiciones de operación controladas).
- Los óxidos formados sobre el fieltro de carbono, luego de realizar la deposición, presentarían estabilidad sobre el mismo. Salvo que éste último haya sido pre-tratado con óxido de cobre, no se observó ninguna variación en cuanto a composición y distribución. Sin embargo, un estudio posterior de estabilidad de las fases formadas sobre el substrato en el tiempo, no sería descartado.





## Bibliografía

- Adams. *Electron-Based Imaging Techniques*, volume 69. Elsevier, Germany, 2015.
- ANA. Aker Solutions, Baker Hughes secure subsea alliance approval, 2014.
- Askeland. *What is Materials Science and Engineering*. Shortt, Cristopher, Standford, 6th edition, 2010.
- Bebington. Extractive industries , livelihoods and natural resource competition : Mapping overlapping claims in Peru and Ghana. *Applied Geography*, 54:250–261, 2014.
- Beltra. Environmental Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides : Influence of carboxylic acids. *Applied Catalysis B*, 92:240–249, 2009.
- Bravo. *Nanopartículas aciculares de Fe-Co protegidas mediante recubrimientos inorgánicos*. Doctoral, Universidad de Sevilla, 2005.
- Castano. La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de Metalurgia*, 34(3):274–280, 1998.
- Cem. Nanoparticulate magnetite thin films as electrode materials for the fabrication of electrochemical capacitors. *Journal of Materials Science*, 45:5598–5604, 2010.
- Cerón. *Capítulo III Magnetismo de Rocas y Minerales*. PhD thesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2013.
- Chun. Chemosphere Magnetite / mesocellular carbon foam as a magnetically recoverable fenton catalyst for removal of phenol and arsenic. *Chemosphere*, 89(10):1230–1237, 2012.
- Collins. Review of the twenty-three year evolution of the first university course in green chemistry : teaching future leaders how to create sustainable societies. *Journal of Cleaner Production*, pages 1–18, 2015.
- Cost. Diseño, construcción y caracterización de titulaciones microcoulombimétricas ácido-base con monitoreo visual y micropotencimétrico: Aproximación metrológica. *Revista Cubana de Química*, XXVI:126–136, 2014.
- Direcci. Comision Intrasectorial para la prevencion y mitigacion de la contaminacion por plomo y otros metales pesados. Technical report, DIGESA, Lima, 2006.

- East. Analytical Techniques to Characterize Scales and Deposits. In *Mineral Scales and Deposits*, chapter 28, pages 681–699. Elsevier B.V., New England, 2015.
- Fleischer. Stability and capping of magnetite ultra-thin films. *Applied Physics Letters*, 104 (19):8–12, 2014.
- Flores. Vol T Ametria Ciclica: La Espectroscopia Electroquímica Parte I. *Revista de Química*, IX(2):165–172, 1995.
- Gilks. Origin of anomalous magnetite properties in crystallographic matched heterostructures: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(48):485004, 2013.
- Goujon. Electrochemical Deposition of Thick Iron Oxide Films on Nickel Based Superalloy Substrates. *Electrochimica Acta*, 176(October):230–239, 2015.
- Guimaraes. Environmental Synthesis and thermal treatment of cu-doped goethite : Oxidation of quinoline through heterogeneous fenton process. *Applied Catalysis B*, 91:581–586, 2009.
- Hanna. Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. *Catalysis Communications*, 9:955–959, 2008.
- He. Electro-Fenton Process Catalyzed by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles for Degradation of CI Reactive Blue 19 in Aqueous Solution: Operating Conditions, Influence, and Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(9):3435–3447, 2014.
- Ibarra. *Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos lónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C*. PhD thesis, 2000.
- Ioris. Geoforum The geography of multiple scarcities : Urban development and water problems in Lima , Peru. *Geoforum*, 43(3):612–622, 2012.
- Irmak. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63:243–248, 2006.
- Izaki. Chemical Preparation of Zn-Incorporated Magnetite Film for High-Frequency Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8):1–4, 2004.
- Jaskoski. Environmental Licensing and Conflict in Peru's Mining Sector: A Path-Dependent Analysis. *World Development*, 64:873–883, December 2014.
- Kelley. Investigating the magnetic field-dependent conductivity in magnetite thin films by modelling the magnetorefractive effect. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(3):036002, 2013.
- Kowalski. Thermodynamic reevaluation of the Fe-O system. *Journal of Phase Equilibria*, 14 (4):432–438, 1993.
- Kusvuran. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 109:85–93, 2004.

- Lan. Heterogeneous photodegradation of pentachlorophenol and iron cycling with goethite , hematite and oxalate under UVA illumination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 174: 64–70, 2010.
- Lewis. Vitreous carbon as a crucible material for semiconductors. *Solid-State Electronics*, 6 (3):251–IN4, 1963.
- Li. Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 95(1-3):1–7, October 2006.
- Litter. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3):89–114, 1999.
- Liu. Room-temperature layer-by-layer epitaxial growth and characteristics of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ultrathin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(10):105004, 2014.
- Lunhong. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 198:282–290, 2011.
- Majzlan. Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3):615–623, 2007.
- Masanori. Ferrite plating in aqueous solution : New technique for preparing magnetic thin film  
Ferrite plating in aqueous solution : New technique for preparing magnetic thin film. *Journal of Applied Physics*, 2614:18–21, 1984.
- Masliy. Electrodeposition on a porous electrode with low initial conductivity : Effect of the oxidant on the dynamics of the cathode deposit mass. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 623(2):155–164, 2008.
- Matta. Oxidation of 2 , 4 , 6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, 144:453–458, 2008.
- Mazeina. Polymorphic transformations of iron oxides : a thermodynamic view. page 95616, 2008.
- Mo. Electrochimica Acta Development of a Three-Dimensional Structured Carbon Fiber Felt /PbO<sub>2</sub> Electrode and Its Application in Chemical Oxygen Demand Determination. *Electrochimica Acta*, 176:1100–1107, 2015.
- Mohapatra. Preparation and characterization of Cu(II), Ni(II) or Co(II) ion-doped goethite samples and their conversion to magnetite in NH<sub>3</sub>FeSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O medium. *Hydrometallurgy*, 66(1-3):125–134, 2002.
- Molina. Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems. *Chemical Engineering Journal*, 203:212–222, 2012.

- Moura. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>0</sub> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites. *Chemosphere*, 60:1118–1123, 2005.
- Munoz. Características y usos de los diagramas de Pourbaix. Technical report, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Valencia, 2000.
- Nagata. Ferromagnetic resonance in magnetite thin films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(1):2013–2015, 2014.
- Oberli. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 210:47–57, 2014.
- Oliveira. A new catalyst material based on niobia / iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. *Applied Catalysis A: General*, 316:117–124, 2007.
- Oren. Graphite Felt as an Efficient Porous Electrode for Impurity Removal and Recovery of Metals. *Electrochimica Acta*, 28(11):1649–1654, 1983.
- Ortiz. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions Comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 137:396–410, 2008.
- Panduranga. Food and Nutritional Toxicology. *Int. J. Electrochemical science*, page 588, 2008.
- Panizza. Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent. *Elsevier Science*, 35(16):3987–3992, 2001.
- Panizza. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Research*, 43(2):339–344, 2009.
- Panizza. Electrochimica Acta Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode. *Electrochimica Acta*, 56(20):7084–7087, 2011.
- Pariente. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water : Effect of operating conditions , reaction by-products and coupling with biological treatment. *Applied Catalysis B : Environmental*, 85:24–32, 2008.
- Park. Reduced temperature-dependent thermal conductivity of magnetite thin films by controlling film thickness. *Nanoscale Research Letters*, 9(96):1–8, 2014.
- Pouran. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64:24–35, 2014.
- Rahimi. Iron oxide/hydroxide ( $\alpha,\gamma$ -FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23: 33–43, 2014.
- Ramankutty. Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods. *Applied Catalysis A: General*, 218(1-2):39–51, 2001.

- Roane. Microscopic techniques. In *Environ. Microbiol. (2nd Ed.)*, chapter 29, pages 157–172. Academic Press, second edi edition, 2009.
- Rueda. Diseño y construcción de un tipo de Potenciostato Galvanostato para el laboratorio de corrosión de la escuela de Ingeniería Metalúrgica. *Revista de la Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas*, 3(1):29–40, 2004.
- Seddon. ChemInform Abstract : Ionic Liquids : A Pathway to Environmental Acceptability. *Chemical Society Reviews*, 40:1383–1403, 2010.
- Senamhi. Monitoreo de la calidad de agua de los ríos en el Perú. Technical report, Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología, Lima, 2007.
- Seoighe. Studies of surface structures on single crystalline magnetite (100). *Surface Science*, 440(1-2):116–124, 1999.
- Siedlecka. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. *Journal of Hazardous Materials*, 154:893–900, 2008.
- Siedlecka. Ionic Liquids : Methods of Degradation and Recovery. In *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, chapter 28, pages 702–721. Germany, 2010.
- Siedlecka. Electrocatalytic Oxidation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride : Effect of the Electrode Material. *International Journal of Electrochemical Science*, 8:5560–5574, 2013.
- Smallman. Characterization and analysis. In *Physical Metallurgy and Advanced Materials Engineering*, chapter 5, pages 161–238. Elsevier, 2007.
- Sorenson. Epitaxial Electrodeposition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films on the Low-Index Planes of Gold. *American Chemical Society*, (3):7604–7609, 2002.
- Sun. Synthesis , characterization and magnetoresistance properties study of magnetite thin films by electroless plating in aqueous solution. *Vacuum*, 86(4):461–465, 2011.
- Takahashi. Spontaneous growth of strain-free magnetite nanocrystals via temperature-driven dewetting. *Crystal Growth and Design*, 14:1264–1271, 2014.
- These. Room-Temperature Deposition of Defect-Free Magnetite Film by Chemical Reaction from an Aqueous Solution. *Advanced Materials*, 8558(2):142–145, 2001.
- Urquijo. *Síntesis de nanopartículas magnéticas y su implementación como ferrofluidos*. PhD thesis, Universidad de Antioquía, 2007.
- Voelker. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science and Technology*, 37(6):1150–1158, 2003.
- Wang. Photodegradation of Sulfadiazine by Goethite-Oxalate Suspension under UV Light Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5):3527–3532, 2010.

- Woodward. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. *Journal of American Chemical Society*, 118(44):10944, 1996.
- Xia. Microporous and Mesoporous Materials Magnetically separable mesoporous silica nano-composite and its application in Fenton catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1-3):217–223, 2011.
- Xiong. Three-Dimensional Porous Nano-Ni / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composite Film : Enhanced Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries. *The Royal Society of Chemistry*, pages 3–4, 2012.
- Yeh. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, 151:562–569, 2008.
- Zhang. Efficient Adsorption and Combined Heterogeneous / Homogeneous Fenton Oxidation of Amaranth Using Supported Nano-FeOOH As Cathodic Catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 116:3623–3634, 2012.
- Zhou. Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol. *Catalysis Today*, 147:S225–S229, September 2009.